

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年4月20日 (20.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/041153 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/306 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/3205 (2006.01) C23F 1/02 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/018942

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日:

2005年10月14日 (14.10.2005)

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中川徹 (NAKAGAWA, Tohru).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

(30) 優先権データ:

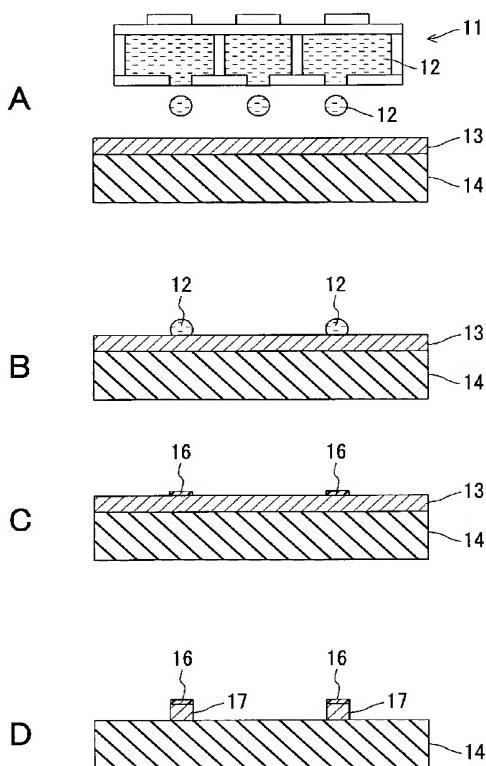
特願 2004-301146

2004年10月15日 (15.10.2004) JP

/続葉有/

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROCONDUCTIVE PATTERN AND ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 導電性パターンおよび電子デバイスの製造方法、ならびに電子デバイス



(57) Abstract: A method for manufacturing an electroconductive pattern which comprises a step of arranging a solution (12) containing at least one molecule selected from the group consisting of the molecules represented by the following [formula 1] and the molecules represented by the following [formula 2] dissolved therein on an electroconductive film (13), to thereby form a molecular film (16) of the above at least one molecule on a part of the electroconductive film (13), [formula 1]: $CF_3(CF_2)_n(CH_2)_mSH$ [wherein n is a natural number in the range of 3 to 7, and m is a natural number in the range of 8 to 18] and [formula 2]: $CF_3(CF_2)_p(CH_2)_qSS(CH_2)_{q'}(CF_2)_{p'}$; CF_3 [wherein p and p' are independently a natural number in the range of 3 to 7, and q and q' are independently a natural number in the range of 8 to 18], and a step of contacting the electroconductive film (13) with an etching solution for the electroconductive film (13), to thereby remove the part of the electroconductive film (13) where the molecular film (16) is not formed, and form an electroconductive pattern (17).

(57) 要約: 本発明の製造方法は、以下の【式1】で表される分子および以下の【式2】で表される分子からなる群から選ばれる少なくとも1種の分子が溶解している溶液12を導電膜13上に配置することによって、導電膜13の一部に上記少なくとも1種の分子の分子膜16を形成する工程を含む。【式1】 $CF_3(CF_2)_n(CH_2)_mSH$ [nは、3~7の範囲にある自然数である。mは、8~18の範囲にある自然数である。]。【式2】 $CF_3(CF_2)_p(CH_2)_qSS(CH_2)_{q'}(CF_2)_{p'}$; CF_3 [pおよびp'は、それぞれ独立に、3~7の範囲にある自然数である。qおよびq'は、それぞれ独立に、8~18の範囲にある自然数である。]。次に、導電膜13を導電膜13のエッティング液に接触させることによって、分子膜16が形成されていない部分の導電膜13を除去する。このようにして、導電性パターン17が形成される。

WO 2006/041153 A1



LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

導電性パターンおよび電子デバイスの製造方法、ならびに電子デバイス技術分野

[0001] 本発明は、導電性パターンおよび電子デバイスの製造方法に関する。また、本発明は、導電性パターンを有する電子デバイスおよび電界効果トランジスタに関する。

背景技術

[0002] 電極や配線は、所定のパターンの金属膜を形成することによって形成される。金属膜のパターニングは、通常、フォトリソグラフィー法を用いて行われる。

[0003] フォトリソグラフィー法は金属のパターニング法として有用であるが、いくつかの課題がある。1つ目の課題は、レジスト塗布工程においてレジスト液の90%以上が無駄に捨てられてしまい、材料が浪費されることである。2つ目の課題は、環境に悪影響を及ぼす恐れのある有機溶剤を、現像工程および剥離工程において多量に用いる必要があることである。3つ目の課題は、高価なフォトマスクがパターンごとに必要となるため、様々なパターンを形成する場合には製造コストが高くなることである。さらに、フォトリソグラフィー法は多数の工程が必要であるという欠点もある。

[0004] フォトリソグラフィー法のこれらの課題を解決するために、インクジェット法やマイクロスタンピング法を用いた金属パターンの形成方法が、近年、提案されている。以下に、これら的方法を説明する。

[0005] (1) インクジェット法を用いた金属パターン形成方法

これは、インクジェット式プリンタで用いられている、流動体を吐出して描画する方法(インクジェット法)を利用したものである。

[0006] インクジェット法を用いて金属ペーストを所定の位置に配置することによって、金属パターンを形成できる。この方法を用いれば、ペースト材料を無駄なく使え、さらに、レジストの現像工程および剥離工程が不要となる。

[0007] また、インクジェット法を用いた別の方法として、インクジェット法によって、所定のパターンのレジスト膜を形成する方法がある。この方法では、まず、インクジェット法によって、金属膜上にレジスト液を塗布し、所定のパターンのレジスト膜を形成する。その

後、エッチングおよびレジスト剥離を行うことによって、金属パターンが形成される。この方法では、少量のレジスト材料でレジスト膜を形成できる。また、この方法では、レジストの露光工程および現像工程が不要である。

[0008] 特開2002-299833号公報および特開2002-324966号公報は、樹脂と金属微粒子とを含むペーストをインクジェット法で吐出することによって、金属の配線パターンを形成する方法を開示している。特開平10-204350号公報は、硫黄化合物が表面に吸着した金属微粒子を含む液体をインクジェット法で吐出することによって金属の配線を形成する方法を開示している。特開2002-134878号公報は、金属微粒子のインクをインクジェット法で吐出することによって回路パターンを形成する方法を開示している。特開2000-155429号公報は、吐出ヘッドから液状の樹脂を噴射して所望のパターン画像を基板上に形成したのち、そのパターン画像を熱によって硬化させてレジストパターンを形成する方法を開示している。特開2000-340928号公報は、熱で溶融するインクを、それが溶解した状態でインクジェット法によって吐出し、レジストパターン形成する方法を開示している。

[0009] (2)マイクロコンタクトプリンティング法を用いた金属パターン形成方法

シリコーン樹脂からなるスタンプを用いて、アルカンチオールのレジストパターンを形成する方法が開示されている(Appl. Phys. Lett., Vol.63, No.14 (1993), p2002-2004)。この方法を、図14A～図14Dに示す。

[0010] まず、シリコーン樹脂からなるスタンプ201に、アルカンチオール(図中ではヘキサデカンチオール)を含むエタノール溶液を含浸させ、これを金や銅などの金属膜203の表面に押しつける(図14A)。これによって、アルカンオールの単分子膜205が金属膜203の表面に形成される(図14B)。アルカンチオールはメルカプト基(−SH)を介して金属膜203と結合し、厚さ1～3nmの単分子膜205を形成する。単分子膜205では、分子が密に並んでいるので、エッチング液を通さず、レジスト膜として機能する。

[0011] 次に、金属膜203をエッチング液にさらして金属パターン206を形成する(図14C)。次に、単分子膜205をオゾンや熱などによって除去する(図14D)。この方法によって、サブミクロン幅の金のパターンを形成できることが開示されている(Synthetic Meta

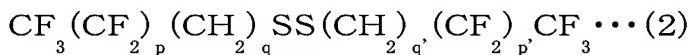
ls, Vol.115 (2000), p5-11)。

- [0012] 金属ペーストはそのままでは導電率が低いため、金属ペーストで配線や電極を形成する場合は、導電率を高めるために金属ペーストを焼成する必要がある。そのため、インクジェット法によって金属ペーストを吐出して金属パターンを形成する方法では、焼成工程が必要となる。フォトリソグラフィー法で形成される金属パターンと同等の導電率を得るために、理想的には、金属の融点近傍の温度で金属ペーストを焼成する必要がある。しかし、このような温度では通常の基板は熱変性するので、なるべく低温で焼成する必要がある。特に、基板が樹脂でできたプリント基板の場合、焼成温度は200°C以下が好ましい。このため、インクジェット法で形成した金属パターンの導電率は、通常のフォトリソグラフィー法で作製したものに比べると低くなる。回路の配線の導電率の低下は、電子デバイスの性能の低下をもたらす。
- [0013] インクジェット法でレジスト液を吐出する従来の方法では、金属ペーストを用いる方法とは異なり、導電率が高い金属パターンを形成することが容易である。しかし、インクジェット法によってレジスト液を基板に塗布すると、図15に示すように、吐出されたレジスト液211が基板212上で拡がる。基板の濡れ性とレジスト液の性質との関係によつては、塗布されたレジスト液211の面積が、吐出された液滴の断面積の10000倍以上となることもある。そのため、従来の方法では、レジストパターンを精度よく形成することが難しい場合があった。
- [0014] マイクロコンタクトプリンティング法を用いた方法は、スタンプが接触した部分のみに単分子膜が形成されるのでパターンのにじみはほとんどない。しかし、パターンごとにスタンプを作る必要があり、多品種を少量ずつ生産する場合には向かない。
- ### 発明の開示
- [0015] このような状況において、本発明の目的の1つは、様々な導電性パターンを精度よく容易に製造できる方法、およびそれを用いた電子デバイスの製造方法を提供することである。本発明の目的の他の1つは、優れた特性の電子デバイスおよび電界効果トランジスタを提供することである。
- [0016] 上記目的を達成するために、導電性パターンを製造するための本発明の方法は、(i)以下の式(1)で表される分子および以下の式(2)で表される分子からなる群から選

ばれる少なくとも1種の分子が溶解している溶液を導電膜上に配置することによって、前記導電膜の一部に前記少なくとも1種の分子の分子膜を形成する工程と、(ii)前記導電膜を前記導電膜のエッチング液に接触させることによって、前記分子膜が形成されていない部分の前記導電膜を除去する工程とを含む。



[nは、3～7の範囲にある自然数である。mは、8～18の範囲にある自然数である。]



[pおよびp'は、それぞれ独立に、3～7の範囲にある自然数である。qおよびq'は、それぞれ独立に、8～18の範囲にある自然数である。]

[0017] また、導電性パターンを備える電子デバイスを製造するための本発明の方法は、(I)上記の式(1)で表される分子および上記の式(2)で表される分子からなる群から選ばれる少なくとも1種の分子が溶解している溶液を導電膜上に配置することによって、前記導電膜の一部に前記少なくとも1種の分子の分子膜を形成する工程と、(II)前記導電膜を前記導電膜のエッチング液に接触させることによって、前記分子膜が形成されていない部分の前記導電膜を除去し、これによって前記導電性パターンを形成する工程とを含む。

[0018] また、本発明の電子デバイスは、導電性パターンを備える電子デバイスであって、前記導電性パターンの上面には、上記の式(1)で表される分子および上記の式(2)で表される分子からなる群から選ばれる少なくとも1種の分子の膜が存在する。

[0019] また、本発明の電界効果トランジスタの1つは、ソース電極、ドレイン電極、および前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に配置された有機半導体膜を備える電界効果トランジスタであって、前記有機半導体膜と前記ソース電極とが、前記ソース電極の側面のみにおいて接触しており、前記有機半導体膜と前記ドレイン電極とが、前記ドレイン電極の側面のみにおいて接触している。

[0020] 本発明によれば、金属配線や金属電極等の導電性パターン(パターンニングされた導電膜)を精度よく形成できる。また、本発明の電界効果トランジスタの製造方法によれば、ソース電極およびドレイン電極間に半導体膜を正確に配置できるため、電界効果トランジスタを設計通りに安定して製造できる。

[0021] また、本発明の電子デバイスの一例では、金属配線や金属電極等の導電性パターンの表面に、フルオロアルキメルカプタンの単分子膜が形成されている。このような電子デバイスは、導電性パターン表面の汚れを防止できるため、半田等との電気的接続性に優れる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1A～図1Dは、導電性パターンを製造するための本発明の方法の一例を示す断面図である。

[図2]図2A～図2Dは、図1に示した製造工程のうち、有機分子膜を形成する工程の詳細を示す断面図である。

[図3]図3A～図3Iは、電界効果トランジスタを製造するための本発明の方法の一例を示す工程断面図である。

[図4]図4は、半導体材料が溶解している溶液がソース電極とドレイン電極との間に滴下された時の状態を示す平面図である。

[図5]図5Aおよび図5Bは、それぞれ、本発明の製造方法で製造される電界効果トランジスタの例を示す断面図である。

[図6]図6A～図6Gは、電界効果トランジスタを製造するための本発明の方法の他の一例を示す工程断面図である。

[図7]図7Aおよび図7Bは、それぞれ、本発明の製造方法で製造される電界効果トランジスタの他の例を示す断面図である。

[図8]図8は、本発明に適用可能なインクジェット装置の全体を模式的に示す図である。

[図9]図9Aは、インクジェットヘッドの一個のノズル孔近傍を模式的に示す断面図である。図9Bは、図9Aの線IXB-IXBにおける分解斜視図である。図9Cは、ノズル板の平面図である。

[図10]図10は、実施例5のFETについて、ソース電極およびドレイン電極を形成する領域を示す平面図である。

[図11]図11は、実施例5のFETについて、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極の配置を示す平面図である。

[図12]図12は、実施例5で形成されるFETを示す断面図である。

[図13]図13は、実施例6のFETについて、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極の配置を示す平面図である。

[図14]図14A～図14Dは、従来のスタンプ法で金属パターンを形成する方法の一例を示す断面図である。

[図15]図15A～図15Cは、従来のインクジェット法で配置された液体が、基板上で拡がる様子を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

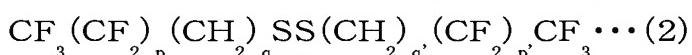
[0023] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明は、以下で説明する実施の形態および実施例に限定されない。

[0024] [導電性パターンの製造方法]

導電性パターンを製造するための本発明の方法では、以下の式(1)で表される分子および以下の式(2)で表される分子からなる群から選ばれる少なくとも1種の分子(以下、「分子(M)」という場合がある)が溶解している溶液(以下、「溶液(S)」という場合がある)を導電膜上に配置することによって、導電膜の一部に上記少なくとも1種の分子の分子膜を形成する(工程(i))。



[nは、3～7の範囲にある自然数である。mは、8～18の範囲にある自然数である。]



[pおよびp'は、それぞれ独立に、3～7の範囲にある自然数である。qおよびq'は、それぞれ独立に、8～18の範囲にある自然数である。]

[0025] 工程(i)において、溶液(S)は、インクジェット法、スクリーン印刷法、凹版印刷法、凸版印刷法などの方法を用いて任意の領域に正確に塗布される。特に、 $100 \mu\text{m}$ 以下の微小なパターンを形成する場合は、インクジェット法の方がより正確に溶液(S)を配置することが可能である。本発明の方法によれば、インクジェット法などによって溶液を吐出して、所定の位置に正確に単分子膜を形成することが可能である。

[0026] 導電膜上に配置された溶液(S)の溶媒が除去されると、導電膜上に残された分子(M)は分子膜を形成する。この分子膜は、レジスト膜として機能する。式(1)の分子は

、通常、メルカプト基(—SH)の部分で導電膜と結合して分子膜を形成する。式(2)の分子は、通常、硫黄原子の部分で導電膜と結合して分子膜を形成する。したがって、 $p=p'=n$ 且つ $q=q'=m$ である場合、式(2)の分子の膜は、式(1)の分子の膜と同様の性質を示す。

- [0027] 分子(M)は、1種類の分子であってもよいし、式(1)で表される複数種の分子を含んでもよいし、式(2)で表される複数種の分子を含んでもよい。分子(M)は、市販されているものを用いてもよいし、合成してもよい。分子(M)は、公知の方法によって合成できる。式(1)の分子の好ましい一例は、nが3～5の範囲にあり、mが9～14の範囲にある分子である。式(2)の分子の好ましい一例は、pおよびp'が3～5の範囲にあり、qおよびq'が9～14の範囲にある分子である。分子(M)の詳細は、実施形態1で説明する。
- [0028] 溶液(S)の溶媒の除去の方法に限定はない。溶媒は、たとえば、自然乾燥によって除去してもよいし、加熱や減圧などによって除去してもよい。
- [0029] 工程(i)ののち、上記導電膜を、導電膜のエッチング液に接触させることによって、分子膜が形成されていない部分の導電膜を除去する(工程(ii))。分子膜が形成されている部分の導電膜はエッチングされないため、工程(ii)によって、分子膜のパターンと同じ形状を有する導電性パターンが形成される。本発明の方法によれば、任意の形状の電極や配線を容易且つ精度よく形成できる。
- [0030] パターニングされる導電膜は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素およびインジウムリンからなる群から選ばれる少なくとも1つを含有することが好ましい。これらは、メルカプト基(—SH)が結合する物質として知られている。導電膜の典型的な例は、金属膜(特に金膜)である。なお、メルカプト基(—SH)が結合しない導電膜の上に、メルカプト基が結合する導電膜が積層されていてもよい。
- [0031] 溶液(S)の溶媒は、分子(M)が溶解する溶媒である。溶液(S)の溶媒は、蒸発しやすい溶媒であることが好ましい。また、溶液(S)の溶媒は、分子(M)の単分子膜に対して濡れ性が低い溶媒であることが好ましい。具体的には、分子(M)の単分子膜に対する溶媒の静的接触角が20°以上であることが好ましい。
- [0032] 上記導電膜は、樹脂基板(プラスチック基板を含む)上に形成されていてもよい。導

電膜は、樹脂基板上に直接形成されていてもよいし、他の層を挟んで間接的に樹脂基板上に形成されていてもよい。本発明の方法は、焼成工程が不要であるため、樹脂基板上に導電性パターンを容易に形成できる。なお、導電膜は、樹脂基板以外の基板、たとえば、ガラス基板やセラミックス基板などの絶縁性基板上に形成されていてもよい。

- [0033] 別の観点では、本発明は、上記導電性パターンの製造方法を用いた電子デバイスの製造方法に関する。この製造方法で製造された電子デバイスは、本発明の電子デバイスの別の側面を構成する。
- [0034] 本発明の製造方法の一例として、金属パターンの製造方法の一例を説明する。この製造方法では、基板上に金属膜を形成する。次に、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ [nは、3～6の範囲にある自然数である。mは、8～18の範囲にある自然数である。]が溶解している溶液を金属膜の表面に吐出し、金属膜表面に上記溶液のパターンを形成し、金属膜表面の溶液中の溶媒を揮発させる。次に、金属膜をエッティング液に曝してエッティングする。このようにして金属パターンが形成される。
- [0035] [電子デバイスおよび電界効果トランジスタの製造方法]
導電性パターンを備える電子デバイスを製造するための本発明の方法について、以下に説明する。電子デバイスの一例は、導電性パターンとしてソース電極およびドレイン電極を含む電界効果トランジスタ(以下、「FET」という場合がある)である。この製造方法によれば、本発明の電界効果トランジスタを製造できる。この製造方法では、導電性パターンを製造するための本発明の方法によって導電性パターンを形成する。
- [0036] この方法では、上述した分子(M)が溶解している溶液を導電膜上に配置することによって、導電膜の一部に分子(M)の分子膜を形成する(工程(I))。
- [0037] 次に、導電膜を導電膜のエッティング液に接触させることによって、分子膜が形成されていない部分の導電膜を除去し、これによって導電性パターンを形成する(工程(I))。
- [0038] 工程(I)および工程(II)は、それぞれ工程(i)および工程(ii)と同様であり、用いられる材料も同様である。たとえば、導電膜は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素およびイン

ジウムリンからなる群から選ばれる少なくとも1つを含有してもよい。また、導電膜が樹脂基板上に形成されていてもよい。

- [0039] 上記製造方法では、製造される電子デバイスが電界効果トランジスタであり、導電性パターンがソース電極およびドレイン電極を含んでもよい。この場合、工程(II)のうちに、ソース電極とドレイン電極との間に、有機半導体材料が溶解している溶液を配置することによって、ソース電極とドレイン電極との間に有機半導体膜を形成する工程(III)を含んでもよい。なお、半導体膜は、有機材料と無機材料との複合材料で形成されてもよい。
- [0040] ゲート電極が有機半導体膜よりも上に配置される有機FETの製造方法の一例について、以下に説明する。この方法では、まず、基板上に導電膜(たとえば金属膜)を形成し、その導電膜を上述した方法でパターニングしてソース電極およびドレイン電極を形成する。次に、ソース電極とドレイン電極との間に、有機半導体材料が溶解している溶液を配置する。この溶液中の溶媒が除去されると、ソース電極とドレイン電極との間に、有機半導体膜が形成される。次に、有機半導体膜上に絶縁膜を形成し、絶縁膜上にゲート電極を形成する。このようにして、有機FETが製造される。
- [0041] ゲート電極が有機半導体膜よりも下に配置される有機FETの製造方法の一例について、以下に説明する。この方法では、まず、基板上にゲート電極を形成し、ゲート電極上に絶縁膜を形成する。次に、絶縁膜上に、導電膜(たとえば金属膜)を形成する。次に、その導電膜を上述した方法でパターニングしてソース電極およびドレイン電極を形成する。次に、ソース電極とドレイン電極との間に、有機半導体材料が溶解している溶液を配置する。この溶液中の溶媒が除去されると、ソース電極とドレイン電極との間に、有機半導体膜が形成される。このようにして、有機FETが製造される。
- [0042] [電子デバイスおよび電界効果トランジスタ]
本発明の電子デバイスは、導電性パターン(パターニングされた導電膜)を備える電子デバイスである。導電性パターンの上面には、上述した分子(M)の分子膜が存在する。この電子デバイスは、上述した導電性パターンの製造方法を用いて製造できる。
- [0043] パターニングされた導電膜は、電極や配線として用いられる。パターニングされた導

電膜には、抵抗、コンデンサ、半導体素子、CCDといった電子部品が実装されてもよい。分子(M)の膜に覆われた導電膜は撥液性を有するため、導電膜の表面に汚れが付着しにくく、付着した汚れも容易に除去できる。電極や配線の表面に汚れが付着していると、半田づけやワイヤボンディングを行う場合に接続不良が生じる場合がある。本発明の電子デバイスでは、そのような接続不良を抑制できる。

- [0044] 本発明の電子デバイスでは、上記導電性パターンがソース電極およびドレイン電極であってもよい。この電子デバイスは、FETとして機能する。この場合、ソース電極とドレイン電極との間に配置された有機半導体膜を含んでもよい。また、この場合、有機半導体膜とソース電極とが、ソース電極の側面のみにおいて接触してもよく、有機半導体膜とドレイン電極とが、ドレイン電極の側面のみにおいて接触してもよい。
- [0045] 本発明の電子デバイスおよび電界効果トランジスタは、樹脂基板上に形成されていてよい。
- [0046] 別の観点では、本発明のFETの一例は、ソース電極、ドレイン電極、およびソース電極とドレイン電極との間に配置された有機半導体膜を備えるFETである。このFETでは、有機半導体膜とソース電極とが、ソース電極の側面のみにおいて接触している。また、有機半導体膜とドレイン電極とが、ドレイン電極の側面のみにおいて接触している。
- [0047] このFETでは、末端にフルオロアルキル鎖を有するメルカプタンの膜が、ソース電極およびドレイン電極の上面に形成されていてよい。たとえば、ソース電極およびドレイン電極の上面に、上述した分子(M)の分子膜が配置されていてよい。
- [0048] また、このFETでは、ゲート絶縁膜とソース電極とが、ソース電極の側面のみにおいて接触しており、ゲート絶縁膜とドレイン電極とが、ドレイン電極の側面のみにおいて接触していてよい。
- [0049] [実施形態1]

以下に、導電性パターンの製造方法の一例について、図1を参照しながら説明する。まず、図1Aに示すように、基板14上の導電膜13に向けて、インクジェットヘッド11から溶液12の液滴を吐出する。溶液12には、分子(M)が溶解している。基板14は、

プラスチック、ガラス、セラミックスなどの絶縁性材料からなる。

- [0050] 後述するように、分子(M)の溶液は、導電膜13上で滲むことなく正確なパターンを形成することを、本発明者は発見した。図1Bに示すように、配置された溶液12は、導電膜13上において、配置された位置から広がることがない。そのため、溶液12の溶媒が蒸発すると、図1Cに示すように、溶液12が配置されたパターンと同じ形状を有する分子膜16が形成される。
- [0051] 次に、導電膜13をエッティング液に浸漬し、エッティングを行う。このとき、分子膜16はレジスト膜として機能し、分子膜16が形成されていない領域の導電膜13のみが除去される。その結果、図1Dに示すように、導電性パターン17が形成される。
- [0052] 上述した分子(M)を用いることによって、所望のパターンの分子膜16を正確に形成できる原理を、図2A～図2Dを用いて説明する。なお、図2A～図2Dでは、分子(M)として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ を用いている。
- [0053] 図2Aは、基板14上の導電膜13に配置された直後の溶液12の状態を示す。溶液12に溶解している分子20(分子(M))は、そのメルカプト基が導電膜13と化学結合する(図2B)。その結果、分子20の単分子膜21が形成される(図2C)。単分子膜21は、フルオロアルキル鎖を有するので、単分子膜21の表面エネルギーは、導電膜13の表面エネルギーよりも低い。そのため、図2Cに示すように、溶液12は、単分子膜21の表面で弾かれて収縮する。その結果、塗布された溶液12が導電膜13上で広がることがなく、所望のパターンの単分子膜21が正確に形成される。
- [0054] 図2Dは、溶液12中の溶媒が蒸発した後の状態を示す模式図である。溶液12が塗布された領域で単分子膜を形成するのに必要な分子数よりも、溶液12中に含まれる分子20の数が多い場合には、導電膜13に結合していない分子20が単分子膜21上に堆積する。単分子膜21のみが存在する領域の表面エネルギー、および単分子膜21上に分子20が堆積している領域の表面エネルギーは、ともに、導電膜13の表面エネルギーよりも低い。
- [0055] 単分子膜21のみが存在する領域の表面には CF_3 基が存在するため、その表面エネルギーは6dyne/cm近くまで低下する。一方、単分子膜21上に分子20が堆積している領域の表面には、 CF_3 基、 CF_2 基、および CH_2 基が混在しているため、その表

面エネルギーは6～20dyne/cmの間になる。表面エネルギーがいずれの場合であっても、溶液12は分子膜の表面で弾かれる。

- [0056] 上述したように、配置された溶液が導電膜上で拡がらないためには、導電膜上に形成された分子(M)の膜の表面が、溶液を弾く性質を有する必要がある。検討の結果、本発明者は、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ (nおよびmはそれぞれ0以上の整数)の分子においてnが3以上のときに、膜の表面エネルギーが20dyne/cm以下となり、溶液を弾く性質を有することを見出した。その理由は現在のところ明確では無いが、以下のように推測される。
- [0057] 金薄膜上に形成された $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_{16}\text{SH}$ (nは0以上の整数)の単分子膜の撥液性は、nの増大とともに増加し、 $n \geq 3$ では一定となることが知られている(Langmuire, 1990年、Vol.6, No. 1, p87-96)。nが2以下の場合、単分子膜の表面エネルギーが、分子内部のエーテル基(C—O—C)の影響を受けると考えられている。これに対し、nが3以上では、表面エネルギーがエーテル基の影響を受けず、分子末端部の炭化水素鎖($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$)の本来の性質を反映した値になると考えられている。本発明で用いられる分子(M)のフッ化炭素鎖($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$)のnは3以上である。そのため、分子(M)の膜の表面は、フッ化炭素鎖に由来する表面エネルギーを有すると考えられる。
- [0058] 本発明者は、上述した分子(M)が金属上で高密度の単分子膜を形成し、その単分子膜が金属のエッチング液に対してレジスト膜として機能することを見出した。ここでいう高密度とは、基板表面において、単分子膜を構成する分子の面密度が高いことをいう。一般に、炭化水素鎖($(\text{CH}_2)_m$)同士の凝集力は、フルオロアルキル鎖((C₂F₂)_n)同士の凝集力よりも大きい(Intermolecular & Surface Forces, J. Israelachvili著、Academic Press, London, 1991年)。従って、フルオロアルキル鎖を有しない分子を用いた場合には、緻密な単分子膜が形成される。そのため、従来のマイクロスタンピング法では、アルキルメルカプタンが使用されている。しかし、アルキルメルカプタンをインクジェット法で配置した場合、配置された溶液は金属膜上で滲んでしまい、所望の位置に正確に単分子膜を形成することができない。
- [0059] 一方、アルキル鎖が無い場合、すなわち、上述した式(1)および式(2)においてm

=q=q'=0である場合、インクジェット法によって、所望の位置に正確に単分子膜を形成できる。しかし、この場合、形成される単分子膜の密度は低く、エッティング液が膜を通過してしまってレジスト膜として作用しない。本発明者はこの事実を見出し、さらに検討した。その結果、本発明者は、上述した分子(M)を用いることによって、レジスト膜として機能する単分子膜を所望の位置に正確に、形成できることを見出した。

- [0060] mが8～18の範囲にある式(1)の分子を用いることによって、エッティング液に対して耐久性のある緻密な分子膜を形成できる。これは、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_j\text{SH}$ (jは0以上の整数)の式で表される分子が、j≥7の場合に、金や銅の基板上に、緻密な単分子膜を形成し、この膜をイオンが透過しにくくなる事実とつじつまが合っている(Journal of American Chemical Society, vol.109, p3559–3568, 1987年)。
- [0061] また、分子(M)と、分子(M)以外の分子(分子(M)以外のフルオロアルキルメルカプタンおよび／またはアルキルメルカプタン)とを適当な比率で含む溶液を用いることによって、金属膜上での溶液の滲み度合いをコントロールできる。その結果、滲み度合いがコントロールされた金属パターンを形成することが可能となる。たとえば、分子(M)のみの溶液を用いて金属配線を形成した場合の配線幅をL1とし、アルキルメルカプタンのみの溶液を用いた場合の配線幅をL2とすると、これら2種類の有機分子を適当な比率で溶解した混合液を用いることによって、配線幅をL1とL2との間に納めることが可能となる。
- [0062] 分子(M)を溶かす溶媒としては、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)や、その誘導体であるエステル(メキシエタノール、エトキシエタノール、エチレンギリコールモノエチルエーテル、エチレンギリコールモノメチルエーテル等)、ジクロロメタン、シリコーンオイル、またはこれらの混合液等が挙げられる。
- [0063] パターニングされる導電膜13は、メルカプト基が結合する性質を持つ導電性物質で形成されることが好ましい。現在、メルカプト基が結合する導電性物質として、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、およびインジウムリンが知られている。現時点において、それらの物質とメルカプト基との間で結合が生じるメカニズムが完全に理解されているわけではないため、上述した物質以外に、メルカプト基が結合する導電性物質が見つけられる可能性がある。また、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンを含

む合金または化合物にもメルカプト基が結合するので、これらの合金も導電性パターンの材料として使用可能である。

[0064] 導電性パターンを形成した後、導電性パターンの上面に存在する分子膜(分子(M)の膜)は、除去してもよいし除去しなくてもよい。分子膜の除去は、たとえば、分子の沸点程度以上の温度(たとえば100°C以上)に加熱して分子を蒸発させることによって行うことができる。また、オゾン雰囲気に分子膜を曝すと、分子膜の分子は灰化(as hing)されるので、室温でも分子膜の除去が可能である。

[0065] [実施形態2]

FETを製造するための本発明の方法の一例、およびそれによって製造されるFETの一例について、図3A～図3Iを参照しながら説明する。まず、図3Aに示すように、基板31上に、導電性膜32を形成する。基板31は、プラスチック、ガラス、セラミックスなどの絶縁性材料などからなる。導電性膜32は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリン、もしくは、これらを含有する材料からなる。導電性膜32は、たとえば、真空スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、または無電解メッキ法を用いて形成できる。

[0066] 次に、図3Bに示すように、分子(M)が溶解した溶液33をインクジェット法で導電性膜32上に吐出し、ソース電極およびドレイン電極の形状となるように配置する。溶液33は、実施形態1で説明したように、導電性膜32上において滲まない。そのため、正確なパターンが形成される。

[0067] 導電性膜32上の溶液33の溶媒が蒸発すると、図3Cに示すように、溶液33が配置されていた領域には、分子(M)の有機分子膜34が形成される。有機分子膜34は、単分子膜であるか、またはその単分子膜に分子(M)が不規則に堆積した膜である。有機分子膜34は、レジスト膜としての機能を有する。

[0068] 次に、導電性膜32を溶解するエッチング液に、導電性膜32を曝す。これによって、有機分子膜34のパターンで覆われた領域の導電性膜32のみが残り、他の領域の導電性膜32が除去される。その結果、図3Dに示すように、電極35(ソース電極およびドレイン電極)のパターンが形成される。この電極の上面は、フルオロアルキル鎖を有する分子(M)で覆われているため、撥液性を有する。

[0069] 次に、2つの電極35の間に、有機半導体材料が溶解している溶液36を配置する。

溶液36は、図3Eに示すように、撥液性の上面を有する電極35には拡がらないので、2つの電極35の間にのみ配置される。すなわち、溶液36は、電極35の側面のみに接触し、その上面には接触しない。図4は、2つの電極35の間に溶液36を配置した直後の様子を示した平面図である。

- [0070] 溶液36中の溶媒が蒸発すると、図3Fに示すように、2つの電極35の間に有機半導体膜37が形成される。用いる半導体材料に応じて、室温より高い温度で加熱することによって溶液36中の溶媒を蒸発させてもよい。また、光照射によって半導体膜となる半導体材料を用いる場合は、溶媒が蒸発したのちに、光を照射する。
- [0071] 次に、図3Gに示すように、有機絶縁材料が溶解している溶液38を、2つの電極35の間に配置する。溶液36の場合と同様に、溶液38は、電極35の上面に拡がることなく2つの電極35間に正確に配置される。すなわち、溶液38は、電極35の側面のみに接触し、電極35の上面には接触しない。
- [0072] 溶液36および溶液38は、たとえば、インクジェット法またはスクリーン印刷法によって配置できる。特に、2つの電極35の間隔が $100 \mu m$ 以下の場合は、インクジェット法の方がより正確にパターンを形成できる。
- [0073] 溶液38の溶媒が蒸発すると、図3Hに示すように、2つの電極35間にゲート絶縁膜39が形成される。用いる絶縁材料によっては、室温より高い温度で加熱することによって溶液36中の溶媒を蒸発させる場合もある。また、光照射によって絶縁層となる絶縁材料を用いる場合は、溶媒が蒸発したのちに、光を照射する。
- [0074] 最後に、図3Iに示すように、ゲート絶縁膜39上にゲート電極40を形成する。このようにして、電界効果トランジスタが形成される。ゲート電極40は、シャドーマスクを用いた真空蒸着法によって形成できる。なお、この例では、ソース電極とドレイン電極との間にゲート絶縁膜39を形成したが、基板31の全体に形成してもよい。
- [0075] 図5Aおよび図5Bは、この実施形態で形成されるFETの断面を模式的に示す図である。図5Aおよび図5BのFET50aおよび50bは、それぞれ、基板31、有機分子膜34、2つの電極35(ソース電極およびドレイン電極)、有機半導体膜37、ゲート絶縁膜39、およびゲート電極40を備える。
- [0076] FET50aでは、電極35が、有機半導体膜37およびゲート絶縁膜39よりも厚い。一

方、FET50bでは、電極35が、有機半導体膜37およびゲート絶縁膜39よりも薄い。いずれのFETでも、有機半導体膜37およびゲート絶縁膜39は、電極35の側面のみと接触し、その上面には接触しない。

[0077] FET50aおよび50bでは、有機半導体膜37およびゲート絶縁膜39が、2つの電極35の間以外の領域にはみ出しが無いため、基板上に多数のトランジスタを集積化することが可能である。また、FET50aおよび50bでは、有機半導体膜37が、ソース電極およびドレイン電極の上面に接触していない。そのため、本発明のFETは、有機半導体膜37が電極上面に接触している従来のFETに比べると、光照射によるノイズの電流が小さくなるという効果を有する。これについて詳しく述べる。

[0078] FETでは、ソースードレイン電極間に流れる電流値が、ゲート電極に加えるゲート電圧によってコントロールされる。すなわち、ゲート電圧によって、ソースードレイン電極間に存在する半導体膜内のキャリア密度が変化し、それに伴い、ソースードレイン電極間に流れる電流値が変化する。このキャリア密度は、半導体膜のエネルギーアップよりも大きなエネルギーの光が半導体膜に照射された場合も増加する。従って、FETの半導体膜に光が照射されると、ゲート電圧の値にかかわらず電流が流れる恐れがあり、これが、トランジスタ動作時のノイズになる。このようなノイズを小さくするためにには、半導体膜に光が当たらないようにすることが好ましい。この実施形態のFETでは、ソースードレイン電極上面に半導体膜が存在しておらず、これらの電極上面にも半導体膜が存在している従来のFETに比べると、光が当たる半導体膜の面積が小さい。その結果、光によるノイズ電流を小さくできる。

[0079] 有機半導体膜37の材料には、溶液に溶解する有機半導体分子を用いることができる。有機半導体材料の一例としては、ポリチオフェン誘導体が挙げられ、例えば、ポリ(3-アルキルチオフェン)や、ポリ(9, 9-ジアルキルフルオレンーコービチオフェン)等が挙げられる。また溶液への溶解性を付与する官能基を含有する多環式芳香族分子を用いることもできる。そのような官能基の1つは、サルファニルアセトアミド基($R-CO-N=S=O$ 、Rは官能基)である。また、有機半導体材料である多環式芳香族分子としては、たとえば、ペンタセンが挙げられる。

[0080] 半導体特性を有する多環式芳香族分子と、サルファニルアセトアミド基とは、C—N

結合およびC—S結合(Cは芳香族の炭素、NおよびSはサルファニルアセトアミド基中の元素)によって結合することが知られている。サルファニルアセトアミド基は、ディールス・アルダー反応(Diels—Alder反応)によって、多環式芳香族分子に結合させることができる。サルファニルアミド基が付加した多環式芳香族分子は溶液に溶解するため、塗布法によってその分子の薄膜を形成できる。サルファニルアミド基が付加した多環式芳香族分子は半導体特性を有さないため、その薄膜は、半導体膜として機能しない。しかし、その薄膜を100°C以上に加熱することによって、逆ディールス・アルダー反応(Reverse Diels—Alder反応)が生じてサルファニルアセトアミド基が多環式芳香族分子から脱離する。その結果、有機半導体膜が形成される。

- [0081] 半導体材料を溶解する溶媒としては、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。半導体膜を電極の側面のみに接触させるためには、分子(M)の膜に対する濡れ性が低い溶媒が好ましい。
- [0082] 本発明の製造方法を用いて、集積回路やディスプレイの駆動素子となる多数個の電界効果トランジスタを、1つの基板上に形成することも可能である。本発明によれば、半導体膜を各トランジスタのソース電極とドレイン電極との間のみに配置し、トランジスタ間に配置しないことが可能である。そのため、半導体膜を介してトランジスタ間にリーキ電流が流れることを防止できる。その結果、これらの集積回路や駆動素子は、精度良く動作する。
- [0083] また、本発明の製造方法では、上面が撥液性であるソース電極とドレイン電極とを形成し、これをを利用して半導体膜を所定の位置に正確に配置できる。そのため、FETが高密度に配置された回路を形成することが可能である。
- [0084] [実施形態3]
FETの製造方法の他の一例について、図6A～図6Iを参照しながら説明する。各部材の材料および形成方法に関して、実施形態2と同様である事項については、重複する説明を省略する場合がある。
- [0085] まず、図6Aに示すように、基板31上にゲート電極40およびゲート絶縁膜39を形成する。ゲート電極40は、シャドーマスクを用いた真空蒸着法や、フォトリソグラフィー法を利用して形成できる。ゲート絶縁膜39は、絶縁体材料が溶解している溶液をスピンドル

コートすることによって形成できる。

- [0086] 次に、図6Bに示すように、ゲート絶縁膜39上に導電性膜32を形成する。次に、図6Cに示すように、導電性膜32上に、分子(M)が溶解している溶液33をインクジェット法で吐出し、ソース電極とドレイン電極の形状となるように配置する。導電性膜32上の溶液33は、実施形態1で説明したように、滲まない。そのため、溶液33は所定の位置に正確に配置される。
- [0087] 導電性膜32上の溶液33の溶媒が蒸発すると、溶液33が存在していた領域には、分子(M)の有機分子膜34が形成される(図6D)。有機分子膜34は、単分子膜であるか、またはその単分子膜に分子(M)が不規則に堆積した膜である。有機分子膜34は、レジスト膜としての機能を有する。
- [0088] 次に、導電性膜32を溶解するエッチング液に、導電性膜32を曝す。これによって、有機分子膜34のパターンで覆われた領域の導電性膜32のみが残り、他の領域の導電性膜32が除去される。その結果、図6Eに示すように、電極35(ソース電極およびドレイン電極)のパターンが形成される。この電極35の上面は、フルオロアルキル鎖を有する分子(M)で覆われているため、撥液性を有する。
- [0089] 次に、2つの電極35の間に、有機半導体材料が溶解している溶液36を配置する。溶液36は、図6Fに示すように、撥液性の上面を有する電極35上には拡がらないので、2つの電極35の間にのみ配置される。すなわち、溶液36は、電極35の側面のみに接触し、その上面には接触しない。溶液36は、たとえば、インクジェット法またはスクリーン印刷法で配置できる。2つの電極35の間隔が $100 \mu m$ 以下の場合には、インクジェット法の方が、より正確にパターンを形成できる。
- [0090] 溶液36の溶媒が蒸発すると、図6Gに示すように、2つの電極35の間に有機半導体膜37が形成される。このようにして、FETが形成される。
- [0091] 図7Aおよび図7Bは、この実施形態で形成されるFETの断面を模式的に示す図である。図7Aおよび図7BのFET70aおよび70bは、それぞれ、基板31、有機分子膜34、2つの電極35(ソース電極およびドレイン電極)、有機半導体膜37、ゲート絶縁膜39、およびゲート電極40を備える。
- [0092] FET70aでは、電極35が、有機半導体膜37よりも厚い。一方、FET70bでは、電

極35が、有機半導体膜37よりも薄い。いずれのFETでも、有機半導体膜37は、電極35の側面のみと接触し、その上面には接触しない。このような構成によれば、FETを高密度に集積化することが可能となる。また、従来のトランジスタに比べて、光照射によるノイズが小さくなる。

- [0093] 次に、本発明に適用可能なインクジェット式プリンタの一例について、図8および図9を用いて説明する。プリンタには、紙に印刷を行うための一般的なインクジェット式プリンタを適用できる。
- [0094] 図8は、インクジェット式プリンタの主要部の概略図である。図8のプリンタ80は、圧電素子の圧電効果を利用して液体を吐出するインクジェットヘッド81を備える。プリンタ80は、インクジェットヘッド81からインク滴を基板82に向けて吐出する。インクジェットヘッド81は、キャリッジ83に搭載されており、キャリッジ83がキャリッジ軸84に沿つて往復運動するのに応じて、走査方向Xに往復運動する。プリンタ80は、さらに、基板82を、インクジェットヘッド81に対して垂直な方向(走査方向Y)に相対的に移動させる複数個のローラ85を備える。インクジェットヘッド81は、インクを吐出するノズル孔を備えるノズル板と、ノズル孔からインクを吐出させるための駆動部分と、ノズル孔にインクを供給する部分とを含む。
- [0095] 図9Aおよび図9Bは、プリンタ80のインク吐出部を模式的に示している。図9Aは、ノズル孔91とその近傍の断面図である。ノズル孔91は圧力室92に通じており、圧力室92の上部には振動板93と圧電素子94とが配置されている。圧力室92はインク95で満たされている。インク95は、インク流路96からインク供給孔97を通って供給される。圧電素子94に電圧が印可されると圧電素子94と振動板93とがたわみ、圧力室92の圧力が上がってノズル孔91からインク95が吐出される。インク95がノズル孔91から一定の方向に吐出されるように、ノズル孔91が形成されているノズル板の表面には撥液処理が施されている。
- [0096] 図9Bは、図9Aの点線を通って紙面に垂直な面で切断した時の斜視図である。図9Bでは、2個のノズル孔近傍の構造のみを示しているが、実際は、これと同じ構造のものが多数一列に並んでいる。図9Bは、左側の圧電素子94と振動板93とがたわんで、ノズル孔91からインク95が吐出されている様子を示している。

[0097] 図9Cは、ノズル板の一例の一部の平面図である。図9Cの例の上段には、100個のノズル孔91が $340 \mu\text{m}$ 間隔で一列に100個並んでおり、この例の下段には、100個のノズル孔91が $340 \mu\text{m}$ 間隔で一列に100個並んでいる(図9Cでは一部のみを示す)。上段のノズル列と下段のノズル列とは、 $170 \mu\text{m}$ 離れている。図9Cでは、ノズル板の向こう側にある圧電素子94、およびインク流路96をそれぞれ波線で示す。1つのインク流路96から一例に100個並んだノズル孔91へインク95が供給される。

実施例

[0098] 以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

[0099] [実施例1]

(a) 基板の準備

ガラス基板(大きさ $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、厚さ 1mm)を、エタノール中で10分間、超音波洗浄し、その後、室温で乾燥させた。次に、真空スペッタリング装置を用いて、金の薄膜(厚さ 100nm)をガラス基板上に形成した。

[0100] (b) インクジェット法で吐出される吐出溶液の調製

所定の有機分子が 1vol\% 溶解したエタノール溶液を調製した。有機分子には、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ (nは0~7の整数、mは2~18の自然数)、または、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ を用いた。 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ は、和光純薬工業株式会社から購入した。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ は、購入または公知の方法で合成した。合成方法は、例えば、米国特許第6509100号、米国特許第3773826号、「Journal of Fluorine Chemistry (vol. 104, 2000年, p173–183)」、「Journal of Fluorine Chemistry (vol. 93, 1999年, p107–115)」に記載されている。

[0101] (c) インクジェット装置の準備

実施形態3で説明したインクジェット装置を用意し、1個のインク室に吐出溶液を充填した。吐出溶液を基板の所定の位置に配置できるように、基板とインクジェットヘッドとを相対的に移動できるようにした。

[0102] なお、実施例で用いたインクジェット装置のインクジェットヘッドでは、振動板として銅板(厚さ $3 \mu\text{m}$)を用い、圧電素子として厚さ $3 \mu\text{m}$ のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を用いた。PZTは真空スペッタリング法で形成され、膜の垂直方向に(001)配向して

いる。また、ノズル孔の直径は $20\mu\text{m}$ とした。ノズル孔は、放電加工法によって形成した。合計400個のノズル孔は、4列に配置された。各列は、 $340\mu\text{m}$ 間隔で並んだ100個のノズル孔で構成された。隣接する列の間隔は $170\mu\text{m}$ 間隔とされた。溶液の吐出は、周波数が10KHzで振幅が20Vの電圧を圧電素子に印可することによって行った。

[0103] (d) 金属パターンの形成と評価

金属膜(金の膜)上の所定の領域(サイズ: $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$)に、インクジェット法によって吐出溶液を吐出して、溶液を所定のパターンに配置した後、室温で30分乾燥した。これによって、金属膜上に有機分子膜が形成された。次に、基板を、金のエッティング液に15秒曝したのち、純水で洗浄した。金のエッティング液には、KOHの濃度が1MでありKCNの濃度が0.1mMである水溶液を、酸素ガスで飽和させて得られる液を用いた。

[0104] インクジェット法で形成された有機分子膜のパターンは以下の方法で評価した。有機分子膜が形成された金属膜を、相対湿度100%の雰囲気に配置し、金属膜の表面を光学顕微鏡で観察した。相対湿度100%の雰囲気ではガラス基板上に水蒸気が付着する。有機分子膜が形成された領域はガラス表面に比べて撥液性であるので、この領域に付着した水蒸気は弾かれて微小な水滴になる。そのため、有機分子膜が形成されている領域は、光が散乱され白っぽく見える。一方、有機分子膜が形成されていないガラス表面に付着した水蒸気は均一な液膜となる。従って、有機分子膜が形成された領域は光学顕微鏡で識別することができ、光学顕微鏡を用いて有機分子膜の形状と面積とを評価した。また、溶液を配置した領域の面積($250000\mu\text{m}^2$)に対する有機分子膜の面積の比を算出した。

[0105] エッティング後に形成された金属パターンも光学顕微鏡で観察し、その形状と面積を評価した。評価結果を[表1]に示す。

[0106] [表1]

吐出溶液に含まれる分子の化学式	有機分子膜の形状	有機分子膜の面積と溶液の配置領域の面積との比	金属パターンの状態および面積
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ $0 \leq n \leq 2, 2 \leq m \leq 7$	楕円形	40~60	微小なピンホールが多数個存在する楕円形。面積は、有機分子膜の70%程度。
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ $3 \leq n \leq 7, 2 \leq m \leq 7$	正方形	1.05~1.3	微小なピンホールが多数個存在する正方形。面積は有機分子膜の70%程度。
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ $0 \leq n \leq 2, 8 \leq m \leq 18$	楕円形	40~60	溶液パターンとほぼ同じ楕円形。内部にピンホール無し。
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ $3 \leq n \leq 7, 8 \leq m \leq 18$	正方形	1.05~1.3	溶液パターンとほぼ同じ正方形。内部にピンホール無し。
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$	楕円形	100	溶液パターンとほぼ同じ楕円形。内部にピンホール無し。

[0107] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($0 \leq n \leq 2, 2 \leq m \leq 7$) が溶解した溶液を用いた場合、有機分子膜は、目的とする正方形のパターンとは異なる楕円形となり、その面積も目的とする領域に比べて大きくなつた。形成された金属パターンには、至る所にピンホールが存在した。ピンホールの部分を除いた金属パターン面積は、有機分子膜の面積の70%程度であった。これらの結果は以下のように解釈できる。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($0 \leq n \leq 2, 2 \leq m \leq 7$) は、フルオロアルキル鎖が短い。そのため、吐出溶液を弾くのに必要な撥液性を有する単分子膜が形成されず、吐出溶液が金属膜上で滲んだと考えられる。さらに、上記分子は炭化水素鎖が短いため、金属膜上に緻密な単分子膜が形成されず、エッチング液が分子膜を通過する。その結果、分子膜はレジスト膜として充分に機能しなかつたと考えられる。

[0108] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($3 \leq n \leq 7, 2 \leq m \leq 7$) が溶解した溶液を用いた場合、目的とする正方形の有機分子膜が形成された。しかし、金属パターンには、至る所にピンホールが存在した。これらの結果は以下のように解釈できる。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($3 \leq n \leq 7, 2 \leq m \leq 7$) の場合、フルオロアルキル鎖が充分に長く、吐出溶液を弾くのに必要な撥液性を有する単分子膜が形成された。しかし、上記分子は炭化水素鎖が短いため、金属膜上に緻密な単分子膜が形成されず、エッチング液が分子膜を通過する。その結果、分子膜はレジスト膜として充分に機能しなかつたと考えられる。

[0109] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($0 \leq n \leq 2, 8 \leq m \leq 18$) が溶解した溶液を用いた場合、有

機分子膜は、目的とする正方形のパターンとは異なる橢円形となり、面積も目的とする領域に比べて大きくなつた。金属パターンは、有機分子膜と同じ形状であつた。金属パターンにピンホールは存在しなかつた。これらの結果は以下のように解釈できる。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($0 \leq n \leq 2$, $8 \leq m \leq 18$)は、フルオロアルキル鎖が短い。そのため、吐出溶液を弾くのに必要な撥液性を有する单分子膜が形成されず、吐出溶液が金属膜上で滲んだと考えられる。一方、上記分子の炭化水素鎖は充分長いため、エッチング液に対してレジスト膜として機能する緻密な单分子膜が形成されたと考えられる。

[0110] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($3 \leq n \leq 7$, $8 \leq m \leq 18$)が溶解した溶液を用いた場合、目的の形状を有する有機分子膜を形成できた。金属パターンは、有機分子膜と同じ形状であり、金属パターンにピンホールは存在しなかつた。これは、上記分子のフルオロアルキル鎖と炭化水素鎖が充分な長さを有するため、吐出溶液を弾くのに必要な撥液性を有しレジスト膜として機能する緻密な单分子膜が形成されたためであると推測される。

[0111] $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ が溶解された溶液を用いた場合、有機分子膜は、目的とする正方形のパターンとは異なる橢円形となり、その面積も目的とする領域に比べて大きくなつた。金属パターンは、有機分子膜と同じ形状になり、金属パターンにピンホールは存在しなかつた。これらの結果は以下のように解釈できる。上記分子にはフルオロアルキル鎖が無い。そのため、吐出溶液を弾くのに必要な撥液性を有する单分子膜が形成されず、溶液パターンが滲んだと考えられる。一方、上記分子の炭化水素鎖は充分長く、エッチング液に対してレジスト膜として機能する緻密な单分子膜が形成されたと考えられる。

[0112] 以上のように、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($3 \leq n \leq 7$, $8 \leq m \leq 18$)が溶解した溶液を用いることによって、正確な金属パターンを形成できた。

[0113] [実施例2]

実施例1と同様に、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($3 \leq n \leq 7$, $8 \leq m \leq 18$)が溶解したエタノール溶液を用いて金属パターンを形成した。その後、オゾン雰囲気中で基板に紫外線を照射した。照射後の金属パターンの表面を元素分析したところ、金の元素の

みが観測された。この結果から、金属膜(金の膜)の上の $\text{CF}_3(\text{CF})_{2n}(\text{CH})_{2m}\text{SH}$ が完全に除去されたことが分かった。

[0114] [実施例3]

実施例1と同様に、 $\text{CF}_3(\text{CF})_{2n}(\text{CH})_{2m}\text{SH}$ ($3 \leq n \leq 7$, $8 \leq m \leq 18$)が溶解したエタノール溶液を用いて、金属パターンを形成した。その後、基板を300°Cで10分間熱処理した。処理後の金属パターン表面を元素分析したところ、金元素のみが観測された。この結果から、金属膜上の $\text{CF}_3(\text{CF})_{2n}(\text{CH})_{2m}\text{SH}$ が完全に除去されたことが分かった。

[0115] [実施例4]

実施例1と同様に、 $\text{CF}_3(\text{CF})_{2n}(\text{CH})_{2m}\text{SH}$ が溶解したエタノール溶液を用いて、金属パターンを形成した。ただし、基板上に、同じ形状の金属パターンを100個形成した。また、参照として、通常のフォトリソグラフィー法を用いて、実施例1で用いた基板上に $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ の正方形の金のパターンを100個形成した。

[0116] 次に、金属パターンが形成されたこれらの基板を、通常の室内環境に1週間放置した。次に、基板表面に窒素ガスを吹きかけ、その後、100個の金属パターンの表面のそれぞれに、ワイヤボンディング装置を用いて金線を接着した。1つの金属パターンにおいて3回接着を試みてうまく接着できない場合、そのパターンは接着不可能と判断した。本発明の方法で作製した金属パターンとフォトリソグラフィー法で作製した金属パターンとで、接着可能なパターンの数を調べた。

[0117] その結果、本発明の製造方法で形成した金属パターンでは、90個のパターンが接着可能であった。それに対し、フォトリソグラフィー法を用いて形成した金属パターンの場合、30個が接着可能であった。金属パターンと金線とをうまく接着できないのは、室内での放置によって汚れが金属表面に付着したことが原因であると推測される。本発明で形成した金属パターンは、表面にフルオロアルキルメルカプタンの単分子膜が形成されており、表面が撥液性である。そのため、その表面に付着したゴミは、窒素ガスを吹きかけることによって容易に除去される。その結果、本発明の製造方法で形成された配線や電極等の金属パターンは、フォトリソグラフィー法で形成した金属パターンに比べて金線と接着できる数が多くなったと考えられる。

[0118] 以上のように、本発明の製造方法で形成された金属パターンは、フォトリソグラフィー法で形成された金属パターンに比べて汚れにくく、電気的な接続が容易であった。

[0119] [実施例5]

(a) 基板の準備

ポリカーボネート基板(大きさ50mm×50mm、厚さ1mm)を、エタノール中で10分間、超音波洗浄し、その後、室温で乾燥させた。次に、真空スペッタリング装置で、金の薄膜(厚さ100nm)を基板上に形成した。

[0120] (b) インクジェット吐出用液体の調製

レジスト膜として機能する有機分子膜を形成するための溶液として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ が1vol%溶解したエタノール溶液(溶液1)を調製した。有機半導体膜を形成するための溶液として、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)が1vol%溶解したクロロホルム溶液(溶液2)を調製した。ゲート絶縁膜を形成するための溶液として、ポリビニルフェノールが1vol%溶解したイソプロピルアルコール溶液(溶液3)を調製した。

[0121] (c) インクジェット装置の準備

実施形態3で説明したインクジェット装置を用い、3個のインク室のそれぞれに溶液1～3を充填し、それぞれの液体を基板の所定の位置に配置できるよう、基板とインクジェットヘッドを相対的に移動できるようにした。

[0122] (d) 電界効果トランジスタの製造

ポリカーボネート基板上の金膜上に、上述した溶液1をインクジェット装置で塗布した後、室温で30分乾燥した。溶液1は、図10の領域101の形状となるように塗布した。これによって、レジスト膜として機能する有機分子膜を形成した。次に、この基板を金のエッチング液に15秒間曝し、その後、純水で洗浄した。エッチング液には、実施例1と同様のものを用いた。このようにして、ソース電極とドレイン電極とを形成した。

[0123] 次に、図11においてハッチングを付して示す領域111に、上述した溶液2をインクジェット装置で塗布した後、室温で30分乾燥した。これによって、有機半導体膜を形成した。

[0124] 次に、領域111に、上述した溶液3をインクジェット装置で塗布し、乾燥した。これに

よって、ゲート絶縁膜を形成した。最後に、領域111の中央の長方形の領域(サイズ: $30 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$)にシャドーマスクを用いて金を真空蒸着し、ゲート電極を形成した。実施例5で形成されるFETの断面図を図12に示す。基板121上には、2つのFETが形成されている。それぞれのFETは、ソース電極122、ドレイン電極123、有機半導体膜124、ゲート絶縁膜125、およびゲート電極126を備える。

[0125] 有機半導体膜124およびゲート絶縁膜125は、ソース電極122とドレイン電極123との間に、ほぼ滲み無く形成されていた。その結果、設計値通りの形状を有する電界効果トランジスタを形成できた。

[0126] (e) FETの電気的接続性の評価

作製されたFETについて、ソース電極とドレイン電極の端部(図11の領域112)における電気的接続性を評価した。評価のために、領域112から $1000 \mu\text{m}$ 離れた位置に、 $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ の正方形の金の電極端子を形成した。そして、この電極端子と、領域112との間をワイヤボンディングで接続したときの接続容易性を調べた。具体的には、電極端子およびFETが形成された基板を、室内環境に24時間放置した後、4つの領域112と4つの電極端子との間で30箇所(合計120箇所)、金線でワイヤボンディングを実施し、うまく接続できるかどうかを調べた。金膜の表面に汚れがある場合、金線は金膜の表面には接着しない。

[0127] 領域112では、110箇所で金線が接着し、10箇所では接着しなかった。これに対し、電極端子では、20箇所のみで金線が接着した。これは、領域112では撥液性の単分子膜が形成されているので汚れが付きにくかったのに対し、単分子膜の形成されていない正方形の金表面は汚れが付着しやすかったためであると推測される。このように、ソース電極とドレイン電極の表面が撥液性の単分子膜で覆われている場合、それらの電極の電気的接続性が向上した。

[0128] [実施例6]

実施例5で説明した材料および装置を用いてFETを作製した。ただし、この実施例では、半導体膜に対してゲート電極が基板側にあるボトムゲートタイプのトランジスタを作製した。以下に、電界効果トランジスタの製造方法について説明する。

[0129] シャドーマスクを用いた真空スペッタリング法によって金薄膜を基板上に蒸着し、ゲ

ート電極(サイズ:200 μm × 1000 μm)を形成した。次に、溶液3をスピンドルコート法によって基板上に塗布し、その後、室温で乾燥した。これによって、ゲート絶縁膜を形成した。

- [0130] 次に、真空スパッタリング法によって、ゲート絶縁膜を覆うように金薄膜を形成した。その後、溶液1を用いて、図13に示す形状の有機分子膜131を形成した。このとき、ゲート絶縁膜の下のゲート電極132(図13では点線およびハッチングで示す)を挟むように有機分子膜131を形成した。
- [0131] 次に、有機分子膜131が形成された基板を、実施例1で説明した金のエッチング液に15秒曝し、その後、純水で洗浄した。このようにして、ソース電極とドレイン電極とを形成した。
- [0132] 次に、ソース電極とドレイン電極との間の領域にインクジェット装置で溶液2を塗布した後、室温で30分乾燥した。これによって、有機半導体膜を形成した。有機半導体膜は、ソース電極とドレイン電極との間に、ほぼ滲み無く形成された。
- [0133] [実施例7]
実施例5と同様にFETを作製した。ただし、この実施例では、ソース電極およびドレイン電極を、金ではなく銅で形成した。また、エッチング液として5wt%の塩化第2鉄水溶液を用いた。この実施例でも、実施例5と同様に、設計値通りのFETを作製できた。作製されたFETは、実施例5のFETと同様に、電気的接続性が優れていた。
- [0134] [実施例8]
実施例5と同様にFETを作製した。ただし、この実施例では、ソース電極およびドレイン電極を、金ではなく、銀または白金で形成した。これらの金属の膜は、電子ビーム蒸着法によって作製した。膜厚は300nmとした。銀を用いた場合、エッチング液には、K₃Fe(CN)₆の濃度が0.01Mであり、K₂S₂O₃の濃度が0.1Mである水溶液を用いた。白金を用いた場合、エッチング液には、36wt%のHClと30wt%の過酸化水素水とを体積比で3:1で混合した液を用いた。
- [0135] この実施例でも、実施例5と同様に、設計値通りのFETを作製できた。作製されたFETは、実施例5のFETと同様に、電気的接続性が優れていた。
- [0136] [実施例9]

実施例5と同様にFETを作製した。ただし、この実施例では、ソース電極およびドレイン電極を、金ではなく、アルミニウムとインジウムリンとの化合物(Al:InPのモル比が8:2)、または、アルミニウムとガリウムヒ素との化合物(Al:GaAsのモル比が8:1)を用いた。これらの合金膜は真空スパッタリング法によって作製した。アルミニウムとインジウムリンとの化合物の膜は、アルミニウムのターゲットとインジウムリンのターゲットとを、同時にRFプラズマでスパッタリングすることによって形成した。化合物の組成は、それぞれのターゲットのスパッタ条件を変えることによって調整した。同様に、アルミニウムとガリウムヒ素との化合物の膜は、アルミニウムのターゲットとガリウムヒ素のターゲットとを用いて作製した。

- [0137] これらの化合物の膜のエッチング液には、40wt%の塩化第2鉄水溶液と4vol%の塩酸との混合水溶液を用いた。
- [0138] この実施例でも、実施例5と同様に、設計値通りのFETを作製できた。作製されたFETは、実施例5のFETと同様に、電気的接続性が優れていた。
- [0139] 以上説明したように、導電性パターンおよびFETを製造するための本発明の方法では、高価なフォトマスクを使用する必要がないので、プリント基板の回路を多品種少量生産する場合に特に有用である。また、インクジェットヘッドの移動距離は原理的にいくらでも大きくできるため、本発明の製造方法は、液晶ディスプレイやエレクトロルミネッセンス型の大型ディスプレイの駆動素子の電極(ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極など)の作製に有用である。
- [0140] また、インクジェットヘッドを3次元に移動させながら液体を吐出することも可能であるので、本発明の製造方法によれば、曲面上に金属パターンを形成することが可能である。携帯電話などの小型電子機器では、機器内の空いた空間を無駄なく使う必要があり、機器内の空いた空間にピッタリと収まる形状の部品の表面に回路を形成することが必要とされている。従って、本発明の製造方法は、携帯電話などの小型機器の製造に特に有用である。
- [0141] また、本発明の製造方法によれば、大面積のプラスチック基板上に、電界効果トランジスタを簡単に作製できる。本発明の製造方法で製造されるFETは、軽くて薄い携帯機器などの回路の駆動素子として好ましい。

産業上の利用可能性

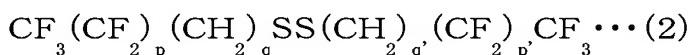
[0142] 本発明は、金属電極や金属配線となる導電性パターンの製造方法、金属電極や金属配線を有する電子デバイス(たとえば電界効果トランジスタ)に適用できる。

請求の範囲

- [1] (i) 以下の式(1)で表される分子および以下の式(2)で表される分子からなる群から選ばれる少なくとも1種の分子が溶解している溶液を導電膜上に配置することによつて、前記導電膜の一部に前記少なくとも1種の分子の分子膜を形成する工程と、
(ii) 前記導電膜を前記導電膜のエッチング液に接触させることによって、前記分子膜が形成されていない部分の前記導電膜を除去する工程とを含む、導電性パターンの製造方法。



[nは、3～7の範囲にある自然数である。mは、8～18の範囲にある自然数である。]



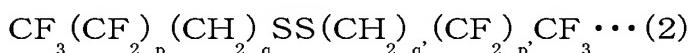
[pおよびp'は、それぞれ独立に、3～7の範囲にある自然数である。qおよびq'は、それぞれ独立に、8～18の範囲にある自然数である。]

- [2] 前記導電膜は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素およびインジウムリンからなる群から選ばれる少なくとも1つを含有する、請求項1に記載の導電性パターンの製造方法。
[3] 前記導電膜が樹脂基板上に形成されている、請求項1に記載の導電性パターンの製造方法。

- [4] 導電性パターンを備える電子デバイスの製造方法であつて、
(I) 以下の式(1)で表される分子および以下の式(2)で表される分子からなる群から選ばれる少なくとも1種の分子が溶解している溶液を導電膜上に配置することによつて、前記導電膜の一部に前記少なくとも1種の分子の分子膜を形成する工程と、
(II) 前記導電膜を前記導電膜のエッチング液に接触させることによって、前記分子膜が形成されていない部分の前記導電膜を除去し、これによつて前記導電性パターンを形成する工程とを含む、電子デバイスの製造方法。



[nは、3～7の範囲にある自然数である。mは、8～18の範囲にある自然数である。]



[pおよびp'は、それぞれ独立に、3～7の範囲にある自然数である。qおよびq'は、それぞれ独立に、8～18の範囲にある自然数である。]

- [5] 前記導電膜は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素およびインジウムリンからなる群から選ばれる少なくとも1つを含有する、請求項4に記載の電子デバイスの製造方法。
- [6] 前記導電膜が樹脂基板上に形成されている、請求項4に記載の電子デバイスの製造方法。
- [7] 前記電子デバイスが電界効果トランジスタであり
前記導電性パターンが、ソース電極およびドレイン電極を含む、請求項4に記載の電子デバイスの製造方法。
- [8] 前記(II)の工程のうちに、
(III) 前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に、有機半導体材料が溶解している溶液を配置することによって、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に有機半導体膜を形成する工程を含む、請求項7に記載の電子デバイスの製造方法。
- [9] 導電性パターンを備える電子デバイスであって、
前記導電性パターンの上面には、以下の式(1)で表される分子および以下の式(2)で表される分子からなる群から選ばれる少なくとも1種の分子の膜が存在する電子デバイス。

$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SH} \cdots (1)$$

[nは、3～7の範囲にある自然数である。mは、8～18の範囲にある自然数である。]

$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_{q'}(\text{CF}_2)_{p'}\text{CF}_3 \cdots (2)$$

[pおよびp'は、それぞれ独立に、3～7の範囲にある自然数である。qおよびq'は、それぞれ独立に、8～18の範囲にある自然数である。]
- [10] 前記導電性パターンがソース電極およびドレイン電極であり、
電界効果トランジスタとして機能する、請求項9に記載の電子デバイス。
- [11] 前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に配置された有機半導体膜を含む、請求項10に記載の電子デバイス。
- [12] 樹脂基板上に形成されている、請求項10に記載の電子デバイス。
- [13] 前記有機半導体膜と前記ソース電極とが、前記ソース電極の側面のみにおいて接觸しており、
前記有機半導体膜と前記ドレイン電極とが、前記ドレイン電極の側面のみにおいて接

接触している請求項11に記載の電子デバイス。

[図1]

Fig.1A

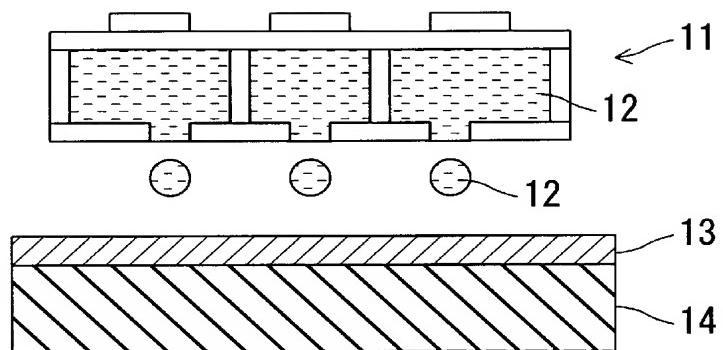


Fig.1B

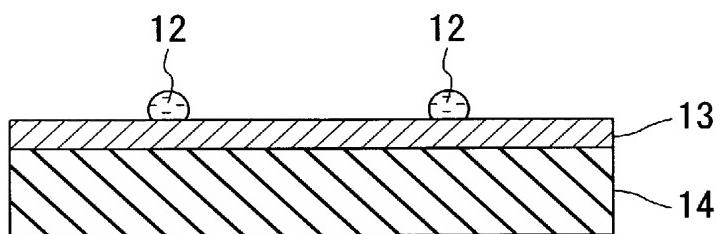


Fig.1C

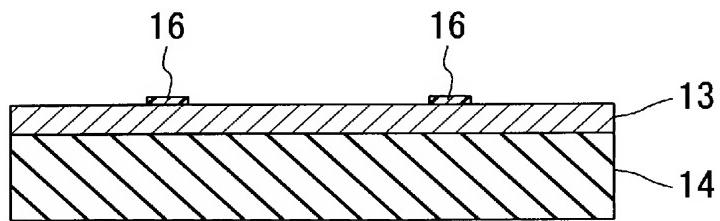
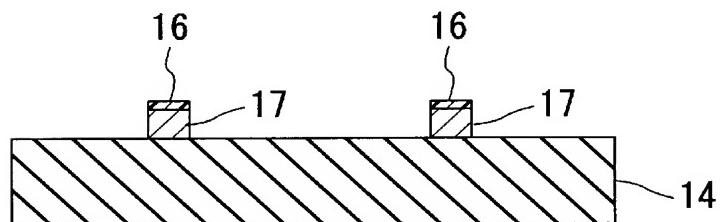


Fig.1D



[図2]

Fig.2A

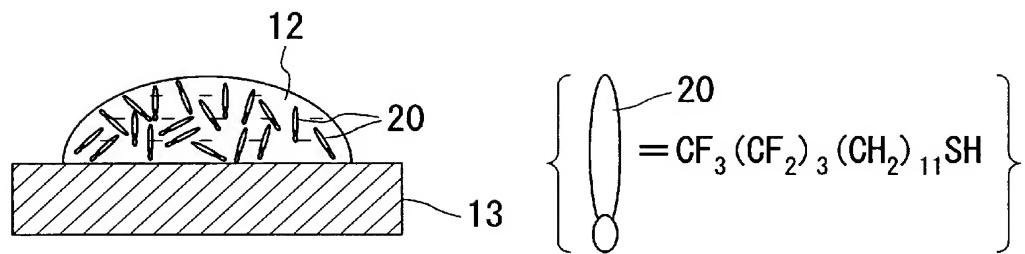


Fig.2B

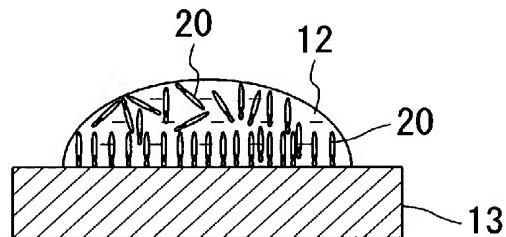


Fig.2C

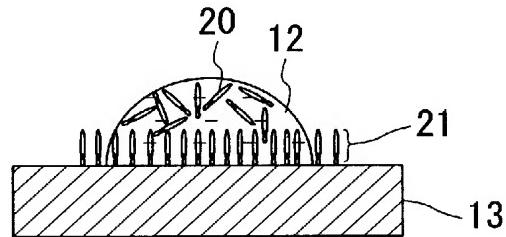
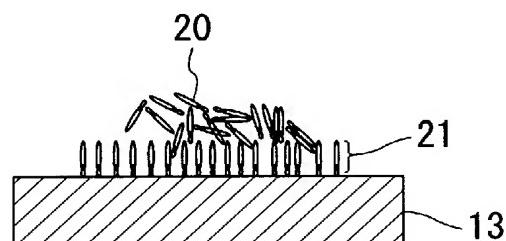
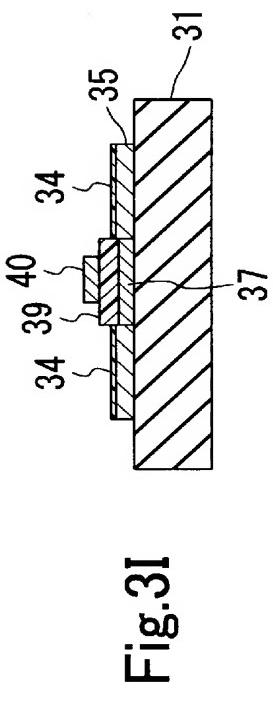
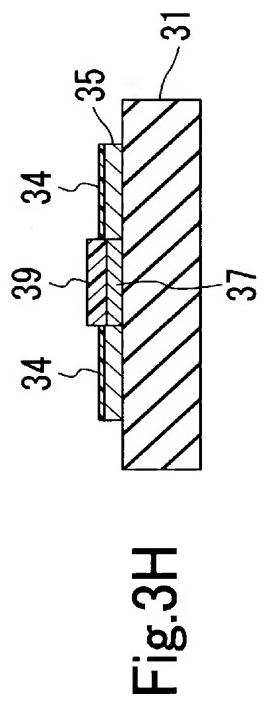
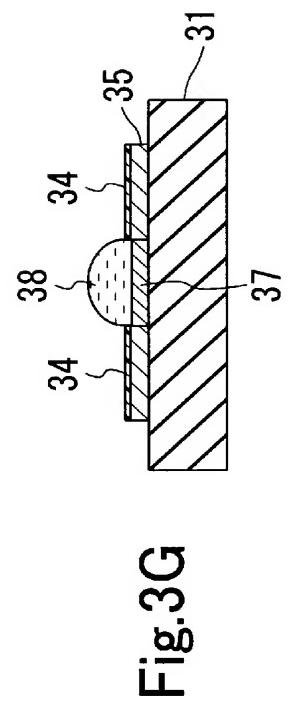
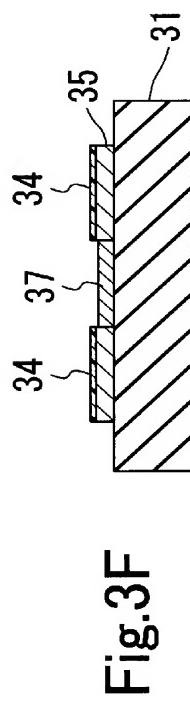
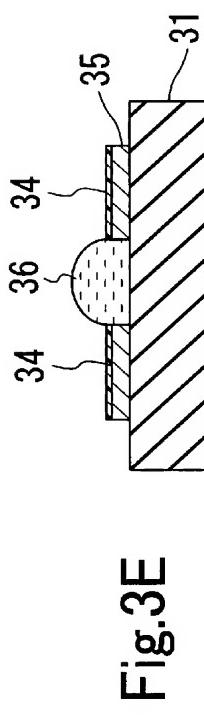
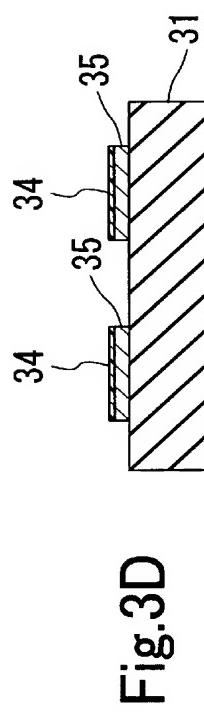
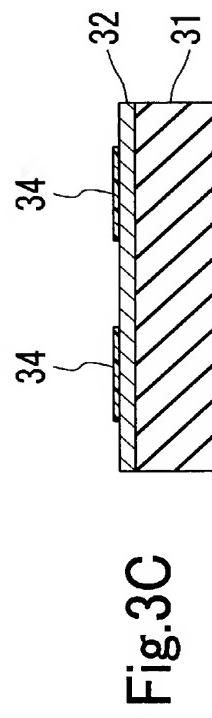
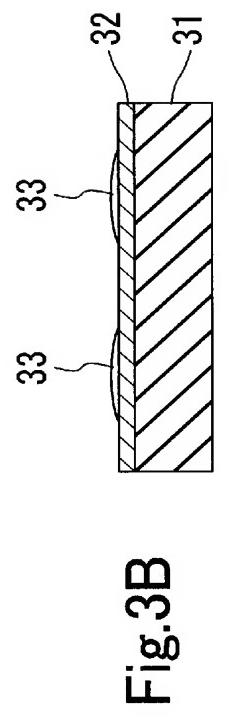
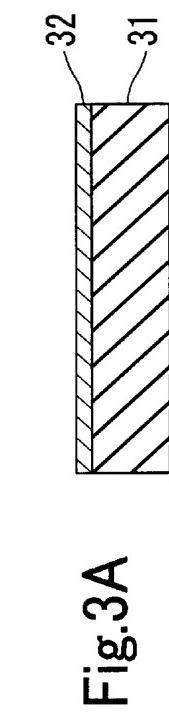


Fig.2D



[図3]



[図4]

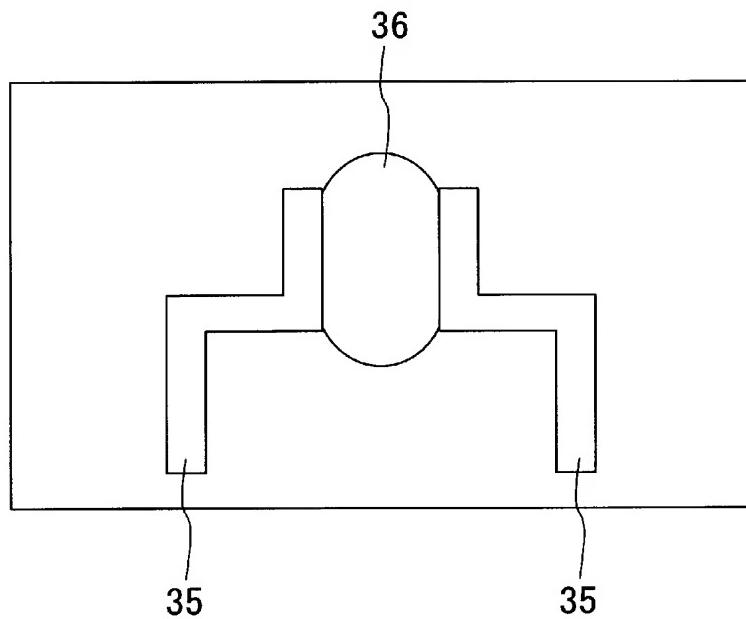
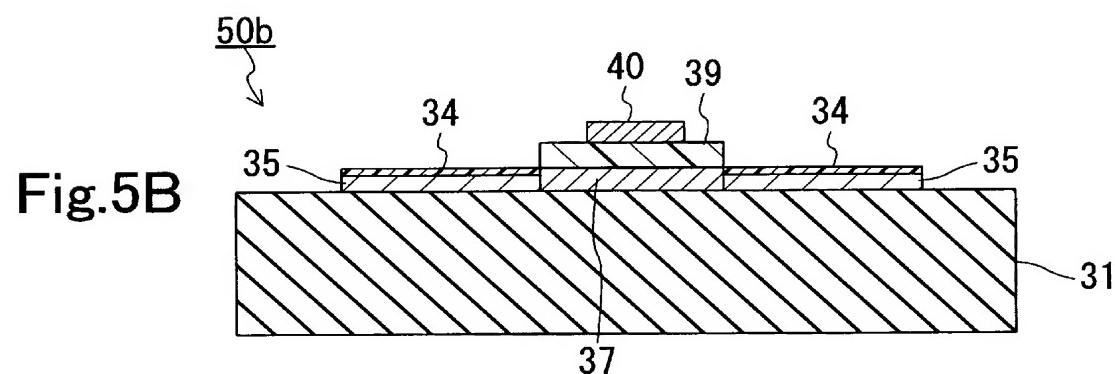
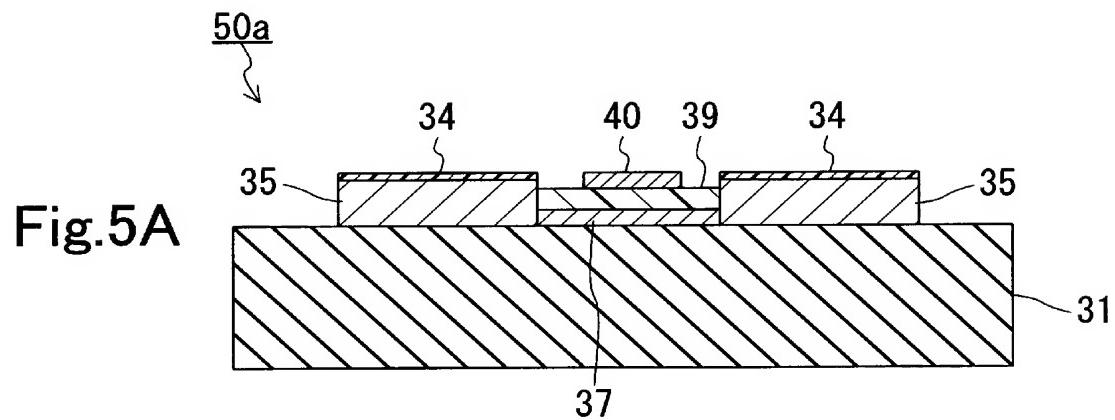


Fig.4

[図5]



[図6]

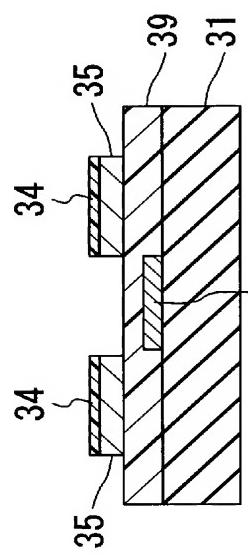


Fig.6E

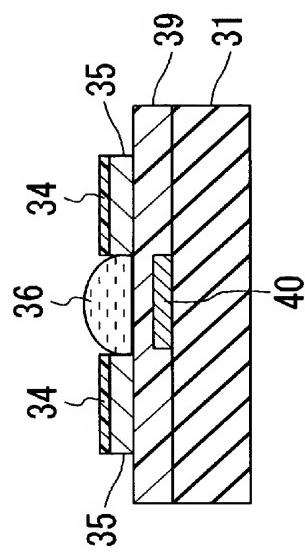


Fig.6F

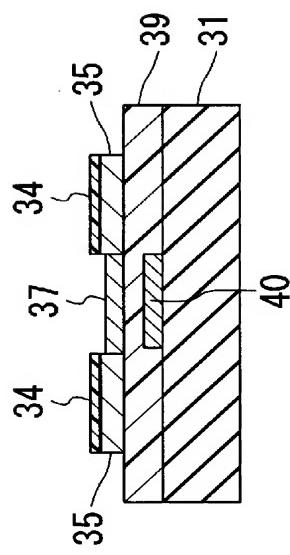


Fig.6G

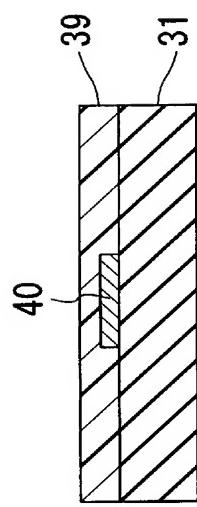


Fig.6A

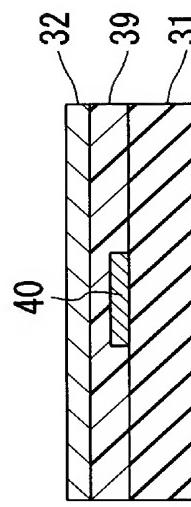


Fig.6B

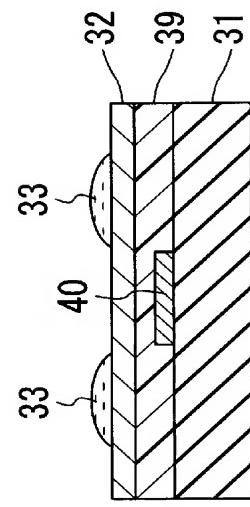


Fig.6C

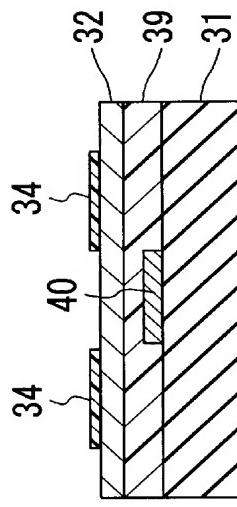


Fig.6D

[図7]

Fig.7A

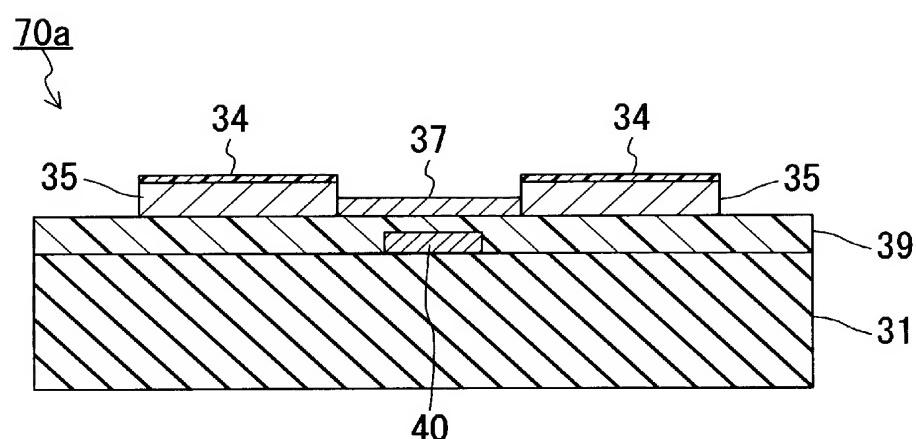
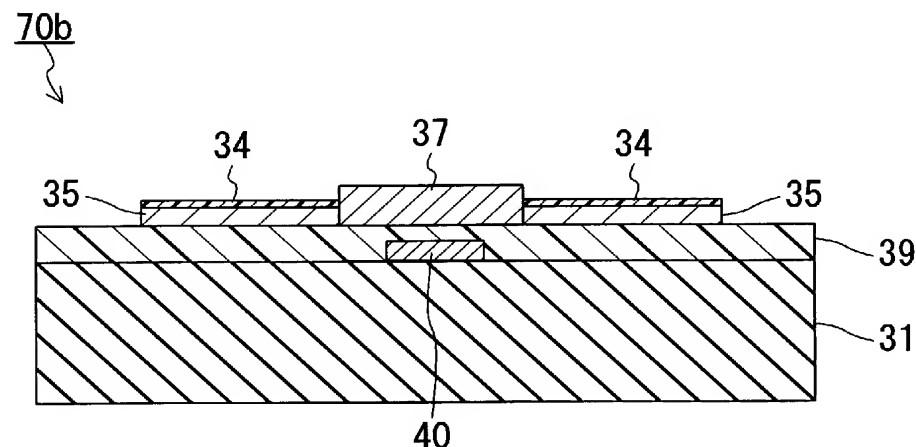


Fig. 7B



[図8]

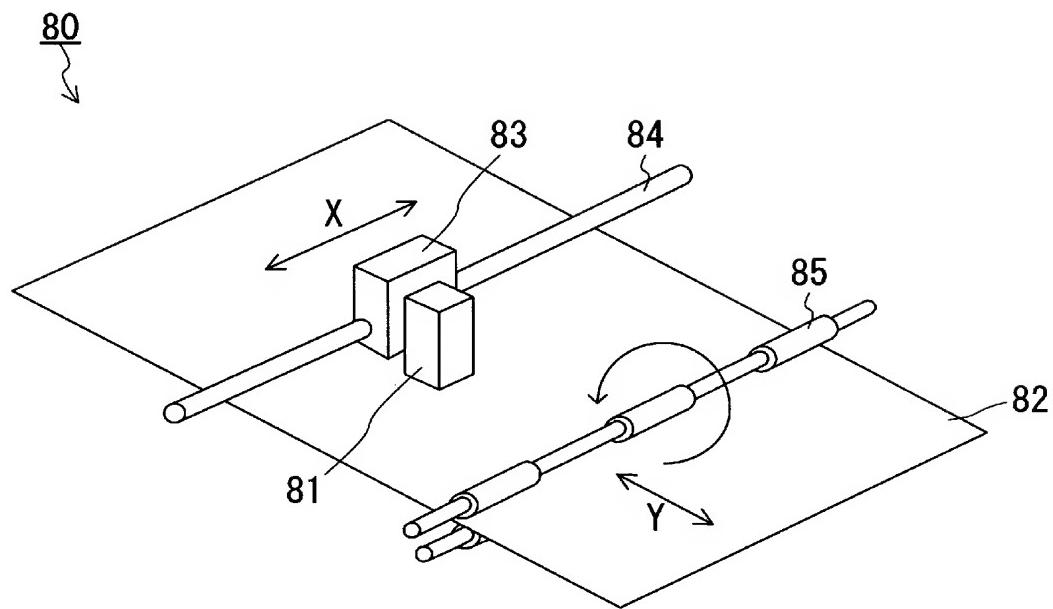


Fig.8

[図9]

Fig.9A

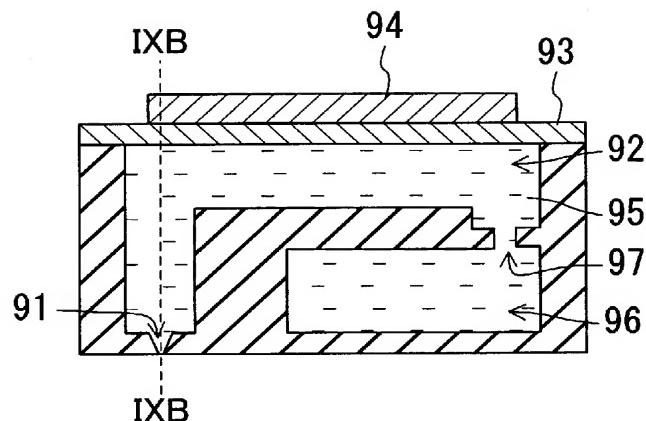


Fig.9B

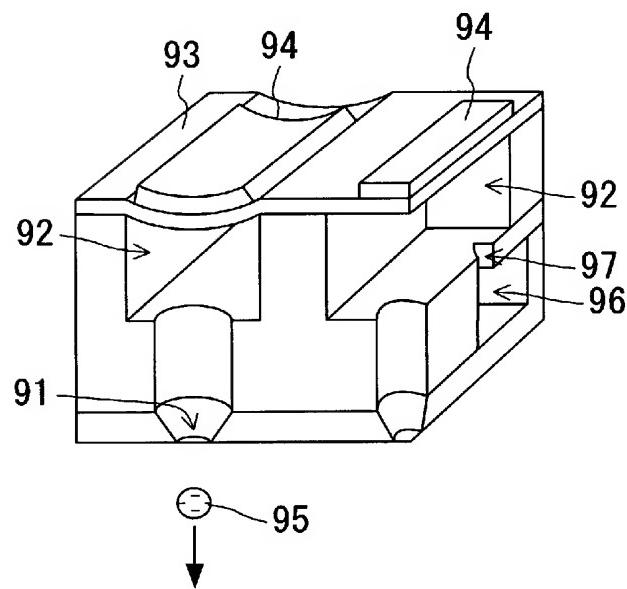
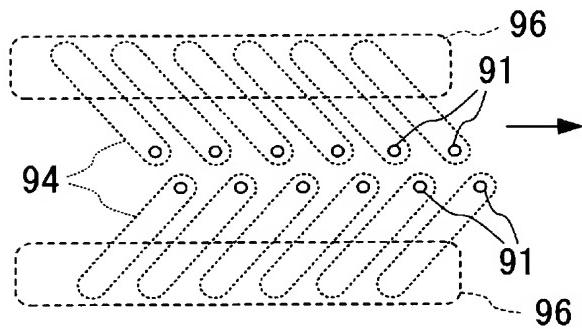


Fig.9C



[図10]

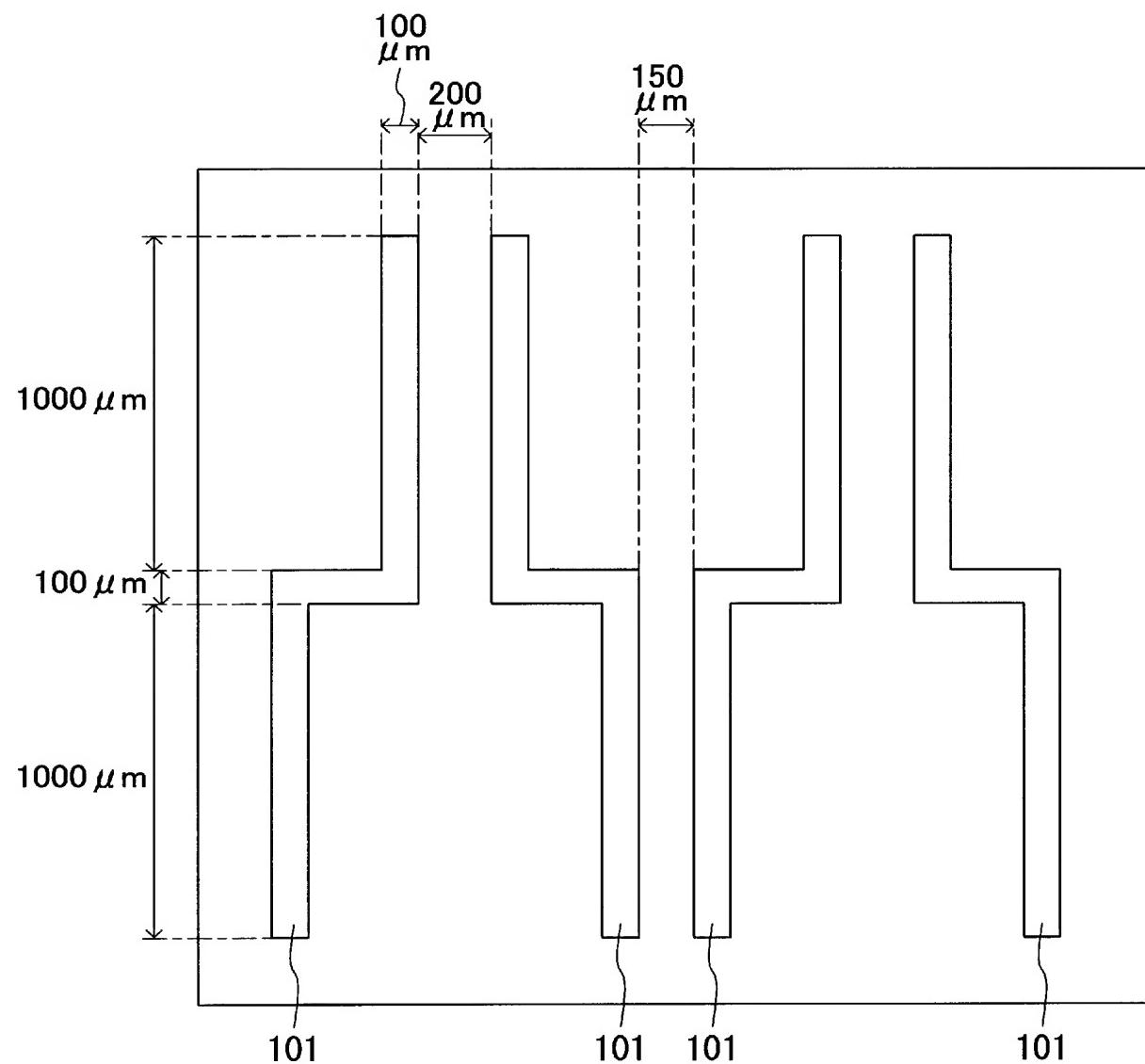


Fig.10

[図11]

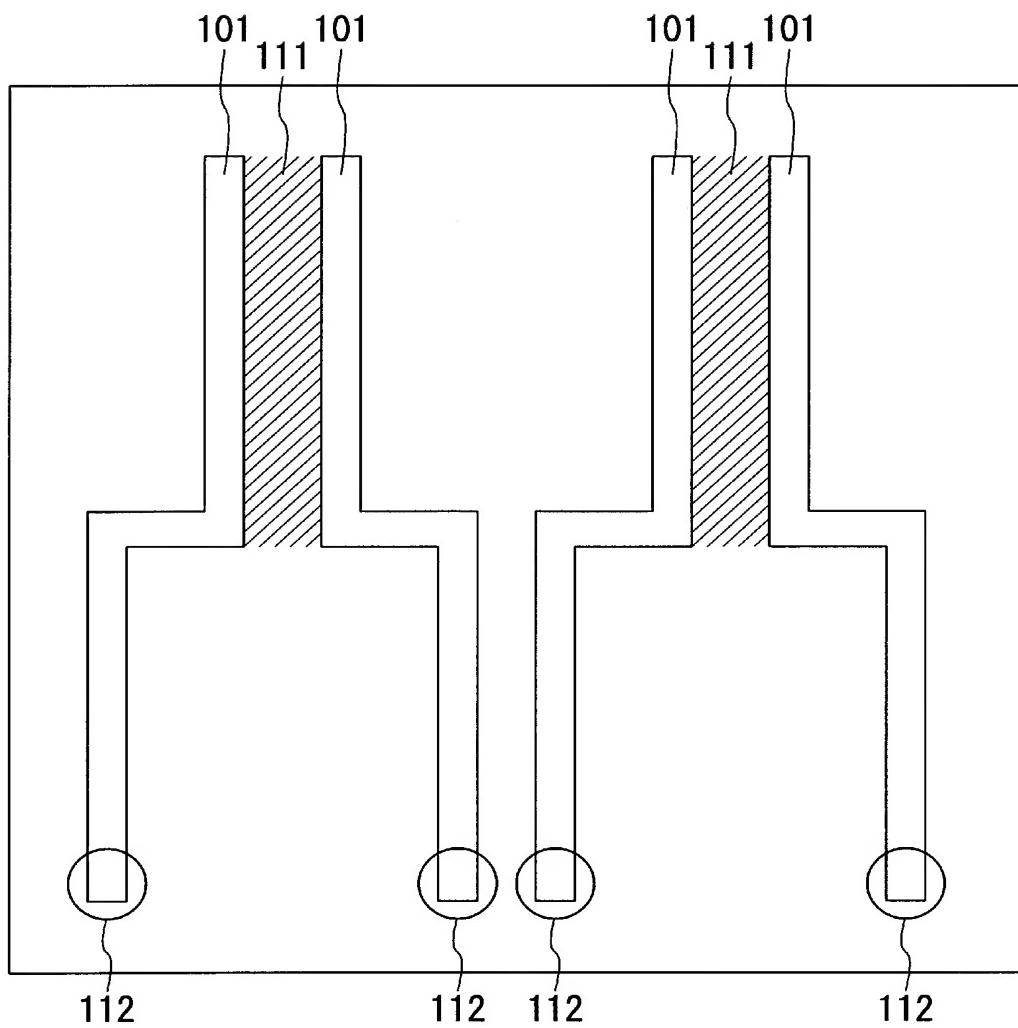


Fig.11

[図12]

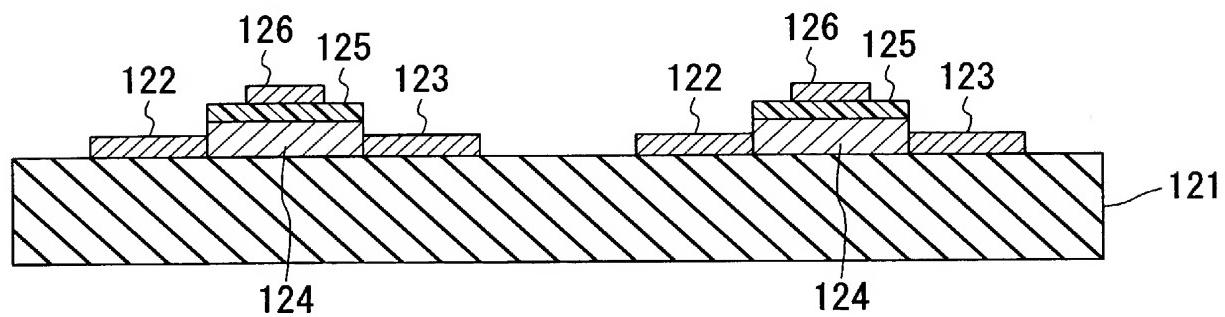


Fig.12

[図13]

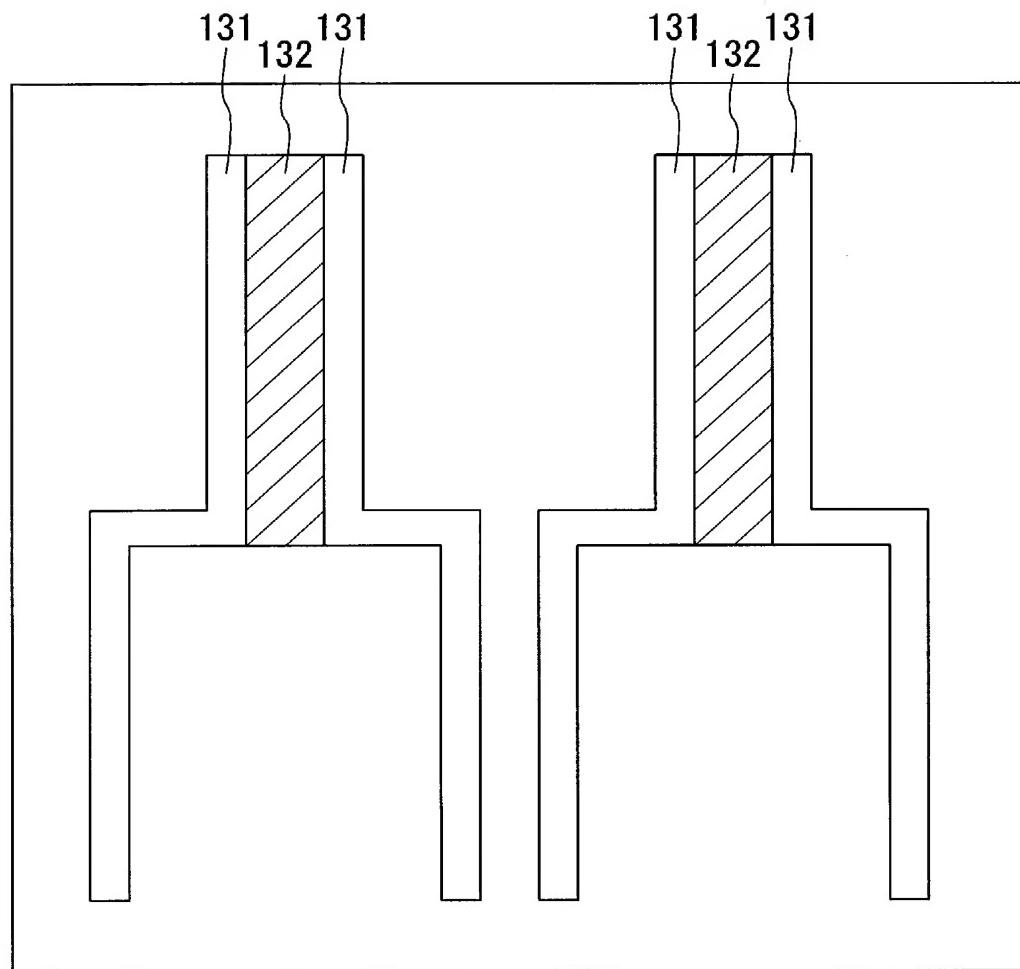


Fig.13

[図14]

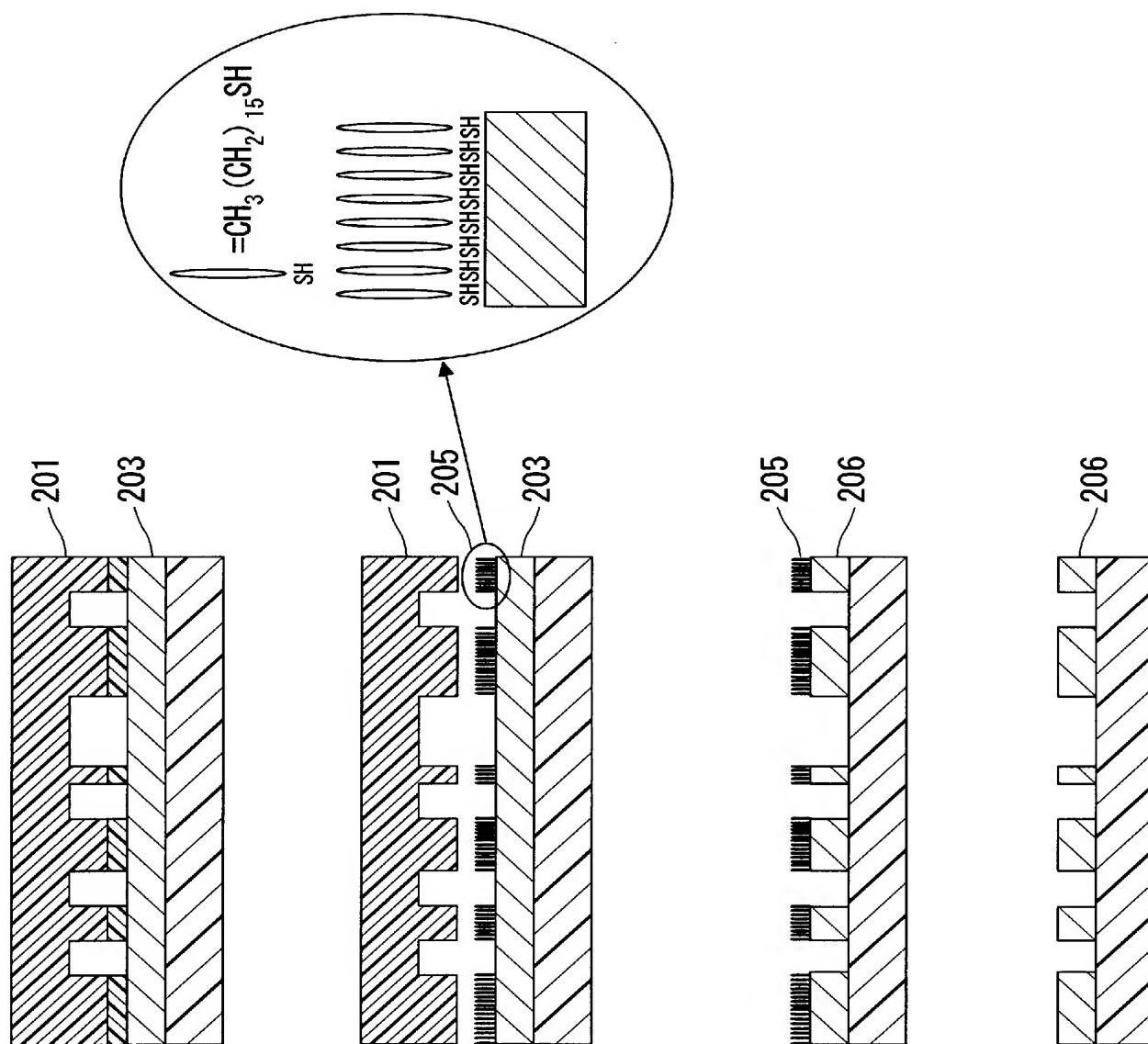


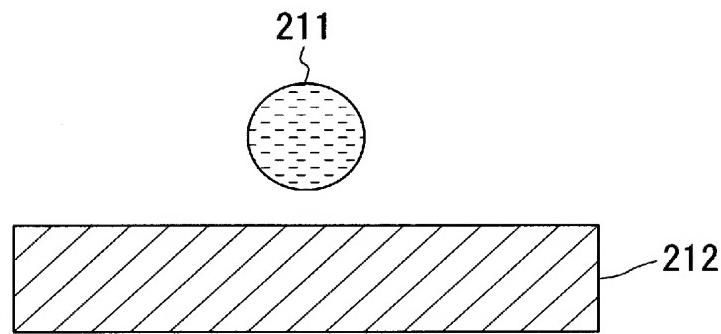
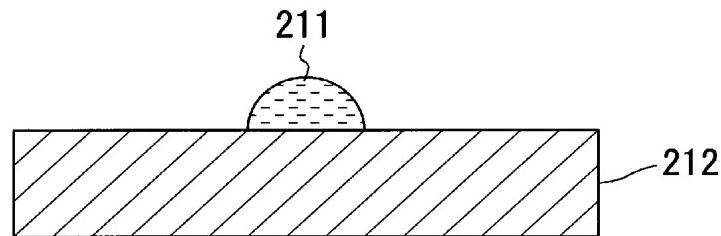
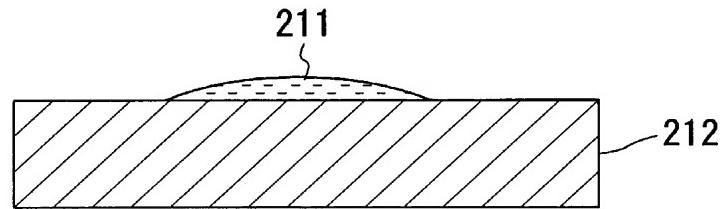
Fig. 14A

Fig. 14B

Fig. 14C

Fig. 14D

[図15]

Fig.15A**Fig.15B****Fig.15C**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/306 (2006.01), **H01L21/3205** (2006.01), **H01L21/336** (2006.01), **H01L29/786** (2006.01), **C23F1/02** (2006.01), **H01L21/28** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/306 (2006.01), **H01L21/3205** (2006.01), **H01L21/336** (2006.01), **H01L29/786** (2006.01), **C23F1/02** (2006.01), **H01L21/28** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-31131 A (Saint-Gobain Vitrage), 28 January, 2000 (28.01.00), & US 6379569 B1 & EP 0937691 A1 & FR 2775280 A & TW 522175 B	1-13
A	JP 2002-164635 A (Seiko Epson Corp.), 07 June, 2002 (07.06.02), & US 6734029 B2	1-13
A	JP 2003-149831 A (Seiko Epson Corp.), 21 May, 2003 (21.05.03), (Family: none)	1-13
A	JP 2004-241769 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), & US 2004/0147066 A1	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2005 (09.11.05)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2005/018942

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-241770 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), & US 2004/0147113 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/306 (2006.01), H01L21/3205 (2006.01), H01L21/336 (2006.01), H01L29/786 (2006.01), C23F1/02 (2006.01)
H01L21/28 (2006.01),

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/306 (2006.01), H01L21/3205 (2006.01), H01L21/336 (2006.01), H01L29/786 (2006.01), C23F1/02 (2006.01)
H01L21/28 (2006.01),

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-31131 A (サンゴバン ビトラージュ) 2000.01.28 & US 6379569 B1 & EP 0937691 A1 & FR 2775280 A & TW 522175 B	1-13
A	JP 2002-164635 A (セイコーエプソン株式会社) 2002.06.07 & US 6734029 B2	1-13
A	JP 2003-149831 A (セイコーエプソン株式会社) 2003.05.21 (ファミリーなし)	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 11. 2005

国際調査報告の発送日

22. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

菅野 智子

4R 9545

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-241769 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2004.08.26 & US 2004/0147066 A1	1-13
A	JP 2004-241770 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2004.08.26 & US 2004/0147113 A1	1-13